

## **NOTE TO USERS**

**This reproduction is the best copy available.**

**UMI**



UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DE LA DESTRUCTION THERMIQUE  
DES POLLUANTS GAZEUX ISSUS  
DU SÉCHAGE DU LISIER DE PORC

INGRID GAUCHER  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE CHIMIQUE)  
DÉCEMBRE 1998



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-38680-5

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTREAL

Ce mémoire intitulé :

ÉTUDE DE LA DESTRUCTION THERMIQUE  
DES POLLUANTS GAZEUX ISSUS  
DU SÉCHAGE DU LISIER DE PORC

Présenté par : GAUCHER Ingrid

En vue de l'obtention du diplôme : maîtrise ès sciences appliquées

A été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. KLVANA Danilo, Ph.D., Président

M. LEGROS Robert, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. CHAOUKI Jamal, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

Mme DUPHILY Caroline, M.Sc.A., membre

## **Remerciements**

Je tiens à remercier le professeur Robert Legros pour m'avoir permis de faire ce projet et pour m'avoir fait confiance malgré tous les problèmes administratifs rencontrés au début de ma maîtrise.

Je tiens également à remercier le professeur Jamal Chaouki pour son soutien moral et ses précieux conseils scientifiques.

Je veux également porter ma reconnaissance à Stéphane Brunet, Caroline Duphily et Carl Gamache du CTGN qui ont fait leur possible pour faciliter mon accès au CTGN et réaliser mes expériences dans les meilleures conditions.

Il ne faut surtout pas oublier Daniel Dumas et Gino Robin sans qui ce projet n'aurait jamais pu être réalisé.

Enfin je veux dire un merci spécial à tous mes amis qui m'ont soutenue moralement pendant ces deux années et surtout à mon futur mari Christophe qui a su me supporter tout au long de ma maîtrise.

## **Résumé**

Le projet se situe dans un contexte actuel très problématique : le traitement du lisier de porc.

La croissance des élevages de porcs et la pollution engendrée par l'épandage du lisier créent de graves problèmes environnementaux (odeurs très désagréables et pollution des sols et des nappes phréatiques avec les surplus d'azote et de phosphore contenus dans le lisier).

Ces problèmes de plus en plus critiques obligent les chercheurs et les éleveurs à envisager de nouvelles solutions pour réduire la quantité de lisier à épandre.

Ainsi, une unité de séchage en lit à jet avec traitement thermique des odeurs et COV (composés organiques volatils) a été réalisée au CTGN (Centre des Technologies du Gaz Naturel). Le traitement thermique a deux objectifs : détruire les polluants gazeux issus du séchage et produire l'énergie nécessaire pour préchauffer l'air de séchage. On abaisse ainsi le coût de fonctionnement relié à la consommation de gaz naturel.

Dans un premier temps, une étude de l'efficacité du traitement thermique de cette unité a été menée. En étudiant, la DRE (destruction removal efficiency) pour un composé modèle (le phénol), on a voulu mettre en évidence l'influence de la température et du temps de résidence des gaz grâce à un plan expérimental factoriel complet. L'échelle semi-industrielle et les contraintes de fonctionnement de cette unité ont permis de mettre en évidence une DRE faible (30%). En effet, l'alimentation des gaz de séchage se fait de façon tangentielle ce qui résulte en un mauvais mélange des gaz avec l'air comburant.

Dans une deuxième partie, un nouveau montage a été réalisé afin de supprimer les problèmes inhérents au premier design. Il a été proposé un nouveau design du système d'injection des gaz : il consiste en un anneau (qui ceinture la flamme) dont les orifices d'injection sont orientés de telle façon que les gaz entrent en contact direct avec la flamme.

On a, ainsi, évalué l'influence de la teneur en eau dans les gaz sur la destruction thermique du phénol en mettant au point un modèle cinétique dans un réacteur de type piston non isotherme. Des prélèvements de phénol en phase gazeuse ont été réalisés pour différents temps de séjour et différentes teneurs en eau dans les gaz de combustion. Cette étude a permis de montrer que la destruction thermique du phénol est possible et qu'elle atteint des DRE élevées ( $>90\%$ ) pour de faibles temps de séjour (environ 0.3 s). De plus, il a été montré que l'eau a un effet activateur sur l'oxydation thermique et que l'ordre par rapport au phénol est 1.



## **Abstract**

This research project deals with a very current problem : pig manure treatment.

Hog production is growing very quickly and spreading manure is not an environmental solution since pig manure has a strong odour and contaminates surfaces and groundwaters (with excess of nutriments N, P, K).

New solutions have to be found to reduce the manure quantity to be spread.

A unit was built at the CTGN (Centre des Technologies du Gaz Naturel) to dry pig manure. The drying gases are burnt by natural gas combustion. The combustion has two main goals : destroy organic pollutants and heat the drying air. The operation is cost-effective by the combined use of natural gas for drying and pollution control.

The first part of this work was to study the combustion efficiency of the unit built at the CTGN. Temperature and gas residence time influence was studied with the DRE (Destruction Removal Efficiency) of a model compound, phenol. An experimental plan was used. The results showed a very low DRE of about 30%. In fact, several parameters, important for good combustion, were not optimised, such as mixing. Due to the tangential entry, gases were not directly in contact with the flame.

In the second part of this work, we tried to solve these problems and to improve the phenol DRE by modifying the design. A new gas injection system was proposed : a ring, which injects gas directly in contact with the flame. A smaller unit, more flexible, was built at Ecole Polytechnique. A model of phenol destruction was developed under different conditions.

Good destruction efficiencies were attained (>90%) with small residence times (0.3 s). We found that water stimulates phenol destruction due to the increase free radical

concentration. Moreover, we confirmed the order of phenol destruction to be one, as shown by other workers.

## **Table des matières**

<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>IV</b>
<b>RÉSUMÉ.....</b>	<b>V</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>VII</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES.....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTE DES ANNEXES.....</b>	<b>XIV</b>
<b>LISTES DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS.....</b>	<b>XV</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : TECHNOLOGIES DE TRAITEMENT DU LISIER.....</b>	<b>4</b>
1.1 QU'EST-CE QUE LE LISIER DE PORC ?.....	4
1.2 TRAITEMENTS BIOLOGIQUES.....	6
1.3 TRAITEMENTS THERMIQUES .....	7
1.3.1 Combustion directe.....	7
1.3.2 Le séchage .....	7
1.3.2.1 Séchage par contact direct.....	8
1.3.1.2 Séchage par contact indirect.....	9
<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES POLLUANTS GAZEUX .....</b>	<b>11</b>
2.1 PAR RÉCUPÉRATION .....	11
2.1.1 Adsorption.....	11
2.1.2 Séparation par membrane.....	12
2.1.3 Condensation.....	12
2.1.4 Lavage physico-chimique .....	13
2.2 PAR DESTRUCTION .....	14
2.2.1 Biofiltration.....	14

2.2.2 Oxydation catalytique .....	14
2.2.3 Oxydation thermique .....	15
2.3 DESTRUCTION THERMIQUE DES COV ET ODEURS .....	17
2.3.1 Les paramètres de combustion.....	17
2.3.1.1 Température de combustion .....	18
2.3.1.2 Temps de résidence des gaz.....	19
2.3.1.3 Turbulence .....	20
2.3.1.4 Quantité d'oxygène .....	20
2.3.1.5 Efficacité de destruction.....	21
2.3.2 Mécanismes intervenant dans la combustion (Edwards, 1974) .....	23
2.4 RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE .....	28
2.4.1 Système régénératif.....	28
2.4.2 Système récupératif.....	29
<b>CHAPITRE III : OPTIMISATION PRÉLIMINAIRE DES PARAMÈTRES DE COMBUSTION</b>	<b>30</b>
3.1 UNITÉ D'OPÉRATION POUR LE SÉCHAGE DU LISIER DE PORC .....	30
3.2 DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES D'OPÉRATION .....	34
3.3 CARACTÉRISATION DES POLLUANTS ENTRANT DANS LA CHAMBRE À COMBUSTION .....	35
3.4 MÉTHODOLOGIE .....	36
3.4.1 Plan d'expériences .....	36
3.4.1.1 Temps de résidence.....	38
3.4.1.2 Température .....	38
3.4.1.3 Pourcentage d'oxygène.....	39
3.4.1.4 Turbulence .....	39
3.4.2 Mode opératoire.....	40
3.4.2.1 Caractéristiques du phénol .....	40
3.4.2.2 Échantillonnages et analyses .....	41
3.5 RÉSULTATS DU PLAN D'EXPÉRIENCES .....	43
3.6 PROFIL DE TEMPÉRATURE DANS LA CHAMBRE À COMBUSTION .....	44
3.7 CONCLUSION .....	46
<b>CHAPITRE IV : ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE GLOBALE DE DESTRUCTION THERMIQUE DU PHÉNOL.....</b>	<b>48</b>
4.1 PRINCIPE DE LA MODÉLISATION .....	48
4.2 DESCRIPTION DU NOUVEAU MONTAGE .....	52
4.2.1 Différents systèmes d'injection des gaz.....	52
4.2.2 Observations générales .....	56

4.2.3 Montage utilisé .....	56
4.2.4 Mesures des températures .....	57
4.2.5 Échantillonnage et analyse des gaz.....	57
4.2.6 Mesure de l'humidité.....	58
4.3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX .....	59
4.3.1 Conditions opératoires .....	59
4.3.2 Profil radial de températures .....	61
4.3.3 Profil axial de températures.....	62
4.3.4 Conversions.....	62
4.4 RÉSULTATS DE LA MODÉLISATION .....	63
4.5 CONCLUSION .....	68
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>69</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>70</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>74</b>

## **Liste des tableaux**

Tableau 1.1 : Liste non exhaustive des composés retrouvés dans le lisier de porc (Agriculture Canada , 1996).....	5
Tableau 2.1 : Comparaison des différentes techniques de traitement des polluants gazeux.....	16
Tableau 2.2 : Exemples des températures d'auto-allumage (Perry, 1941). ....	18
Tableau 2.3 : Classification des trois groupes de polluants en fonction de leur facilité de destruction (Pennington, 1996).....	22
Tableau 3.1 : Paramètres d'opérations du séchage.....	34
Tableau 3.2 : Analyses des gaz à la cheminée en continu .....	35
Tableau 3.3 : Analyses des gaz issus du séchage du lisier de porc. ....	35
Tableau 3.4: Températures d'allumage dans l'air de composés organiques.....	36
Tableau 3.5 : Caractéristiques du phénol.....	40
Tableau 3.6 : Matrice d'expériences.....	43
Tableau 4.1 : Conditions opératoires des différentes expériences .....	60

## Liste des figures

Figure 2.1 : Différents processus intervenant dans une flamme prémélangée (Edwards, 1974).....	23
Figure 2.2 : Compétition entre les réactions d'oxydation et de pyrolyse dans la zone de postcombustion.....	26
Figure 3.1 : Schéma de l'unité de séchage du lisier de porc .....	32
Figure 3.2 : Schéma détaillé du système d'injection des gaz tangentielle.....	33
Figure 3.3 : Matériel d'échantillonnage des gaz. ....	41
Figure 3.4 : Profil radial de la température dans la chambre à combustion à deux hauteurs différentes.....	45
Figure 4.1 : Réacteur tubulaire.....	50
Figure 4.2 : Schéma de l'alimentation des gaz.....	54
Figure 4.3 : Schéma du pilote de l'École Polytechnique.....	55
Figure 4.4 : Ttrain d'échantillonnage pour la mesure de l'humidité .....	59
Figure 4.5 : Profil radial de la température mesurée dans la chambre à combustion mesurée au point E .....	61
Figure 4.6 : Comparaison du modèle avec les résultats de l'expérience 1 .....	66
Figure 4.7 : Comparaison du modèle avec les résultats de l'expérience 2 .....	66
Figure 4.8 : Comparaison du modèle avec les résultats de l'expérience 4 .....	67
Figure 4.9 : Comparaison du modèle avec les résultats de l'expérience 5 .....	67

## Liste des annexes

<b>ANNEXE I : DONNÉES OPÉRATOIRES DU SÉCHAGE DU LISIER DE PORC : ESSAI PRÉLIMINAIRE.....</b>	<b>75</b>
<b>ANNEXE II : LISTING DU PROGRAMME DES BILANS DE MASSE .....</b>	<b>76</b>
<b>ANNEXE III : DONNÉES OPÉRATOIRES POUR LE PLAN D'EXPÉRIENCES .....</b>	<b>89</b>
<b>ANNEXE IV : RÉSULTATS DES CALCULS DES BILANS DE MASSE POUR LES EXPÉRIENCES DU PLAN FACTORIEL .....</b>	<b>90</b>
<b>ANNEXE V : ANALYSES STATISTIQUES DES RÉSULTATS DU PLAN D'EXPÉRIENCE .....</b>	<b>91</b>
<b>ANNEXE VI : PLAN DE LA CHAMBRE À COMBUSTION DE POLYTECHNIQUE.....</b>	<b>101</b>
<b>ANNEXE VII : CALIBRATION DE LA POMPE PÉRISTALTIQUE .....</b>	<b>103</b>
<b>ANNEXE VIII : CALCUL SIMPLIFIÉ POUR LA CORRECTION DES MESURES DE TEMPÉRATURES.....</b>	<b>104</b>
<b>ANNEXE IX : PROFILS AXIAUX DES TEMPÉRATURES DANS LA CHAMBRE À COMBUSTION .....</b>	<b>107</b>
<b>ANNEXE X : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DES CONVERSIONS EN PHÉNOL DANS LA CHAMBRE À COMBUSTION.....</b>	<b>110</b>
<b>ANNEXE XI : LISTING DU PROGRAMME DE CALCUL DU SIMPLEXE .....</b>	<b>111</b>
<b>ANNEXE XII : PHOTOGRAPHIE DE L'INSTALLATION DU CTGN.....</b>	<b>127</b>
<b>ANNEXE XIII : PHOTOGRAPHIES DE L'INSTALLATION DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.....</b>	<b>128</b>



## Listes des symboles et abréviations

$A$ :	facteur préexponentiel ( $s^{-1}$ )
$b_i$ :	coefficient du modèle polynomial
$[c]$ :	concentration du composant $c$ (mol/l)
$Co$ :	concentration initiale du polluant
$C_{COV\ in}$ :	concentration en COV à l'entrée de la chambre à combustion
$C_{COV\ out}$ :	concentration en COV à la sortie de la chambre à combustion
COV :	composé organique volatil
$\delta$ :	somme des coefficients stoechiométriques de la destruction du phénol
DRE :	destruction removal efficiency
$E_a$ :	Énergie d'activation (J/mol)
EA :	excès d'oxygène
$\Phi$ :	fonction à minimiser par la méthode du simplexe
$k$ :	constante cinétique
$m$ :	ordre de la réaction par rapport à l'eau
$n$ :	ordre de la réaction par rapport au phénol
$r$ :	vitesse de réaction (mol/l.s)
$R$ :	constante des gaz parfaits ( $R = 8.314\text{ kJ/kmol.K}$ )
$Re$ :	nombre de Reynolds
$T$ :	température (K)
$T_{99}$ :	température d'opération nécessaire pour avoir une DRE de 99%
$\tau$ :	temps de résidence (s)
$U_i$ :	facteur du plan d'expérience
$X_i$ :	variable codée du plan d'expérience
$X_{ij}$ :	$j^{ième}$ conversion de la $i^{ème}$ expérience
$y_{ao}$ :	fraction molaire initiale du phénol dans les gaz de combustion
$y_i$ :	réponse du plan d'expérience pour une expérience

## **Introduction**

Le Québec envoie aux abattoirs cinq millions de porcs par année et compte doubler sa production d'ici vingt ans. L'industrie porcine représente au Québec 700 millions de dollars, 5000 emplois dans les fermes et un total de 20000 emplois. 40% de la production est exportée. De juillet à septembre 1996, 334 demandes de nouvelles porcheries ont été déposées.

Cependant un porc produit autant d'excréments que quatre à cinq humains. On doit alors se débarrasser de 10 millions de tonnes de lisier par année ce qui correspond au remplissage de six stades olympiques (Nadeau, 1996). Les régions de la Montérégie, Chaudière-Appalaches et Lanaudière sont particulièrement touchées par les surplus de déjections porcines.

Jusqu'à maintenant les éleveurs se débarrassaient du lisier par épandage sur les champs. Cependant cette solution cause des problèmes environnementaux et des nuisances aux populations qui vivent à proximité.

En effet, quand il y a excès de lisier au cours de l'épandage, les plantes ne peuvent pas absorber tous les éléments (azote, potassium et phosphore), qui s'écoulent dans les cours d'eau et alimentent les algues. A la longue, la prolifération des algues monopolise l'oxygène nuisant ainsi à la faune et à la flore aquatique.

Un autre phénomène peut survenir lorsqu'un excès de lisier recouvre les terres. Dans les couches supérieures du sol, des bactéries aérobies convertissent l'azote ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) du lisier en nitrates, lorsqu'ils s'écoulent dans les lacs et les rivières ils deviennent une nuisance écologique (Simard, 1997).

Des bactéries pathogènes et des hauts niveaux de nitrates peuvent causer le décès chez les humains et le bétail (Lammers-Helps, 1997), en effet la consommation d'azote sous forme de nitrates peut altérer la capacité du corps à transporter l'oxygène (syndrome du bébé bleu).

De plus, le lisier a une odeur forte et nauséabonde causée par des matières inorganiques comme l'ammoniac ou le sulfure d'hydrogène. En outre, liquide, le lisier favorise la prolifération de bactéries anaérobies qui décomposent la matière organique en acides gras volatils (acide acétique, butyrique et propionique). Ces odeurs peuvent incommoder les populations en provoquant des maux de tête, des nausées, des pertes d'appétit, etc. (Simard, 1997).

Dans d'autres pays, on a trouvé des solutions : les Pays Bas et la Belgique taxent les surplus de fumiers (Nadeau, 1996). La France a pris des dispositions pour que l'épandage soit limité à 170 kg d'azote par hectare et par an (ce qui correspond à 20 m<sup>3</sup> de lisier) dès 2003 (Van Den, 1997).

En janvier 1996, dans le but de freiner la pollution agricole, le gouvernement du Québec imposait un moratoire sur l'augmentation de la production porcine dans 136 municipalités québécoises. Malgré l'interdit, le développement de cette industrie polluante n'a cessé de progresser dans la controverse. Ainsi, dans le Bas Saint Laurent, bien que la production de porcs ait été multipliée par 6 en moins de cinq ans, le ministère de l'environnement aurait distribué des certificats autorisant l'élevage de 8000 truies pour une production possible de 130000 à 170000 bêtes (Corbeil et Simard, 1996).

De nouveaux procédés de traitement du lisier de porc sont alors nécessaires pour parer à ce problème environnemental et garder un aspect économique viable. Les efforts pour trouver de nouvelles technologies sont d'autant plus soutenues que les nouvelles réglementations sur la pollution agricole et les pressions des citoyens deviennent de plus en plus fortes.

La première partie de ce mémoire donnera une revue de la littérature des techniques de traitement de lisier, biologiques et thermiques.

La deuxième partie s'attardera plus spécifiquement sur les méthodes permettant de traiter les odeurs et les COV contenus dans les gaz issus du traitement du lisier.

La troisième partie présentera l'unité de séchage à partir de laquelle une étude préliminaire a été menée pour évaluer la destruction des COV et odeurs à l'échelle semi-industrielle .

La quatrième et dernière partie présentera un nouveau montage mis au point à l'École Polytechnique à partir duquel une étude cinétique de destruction thermique du phénol a été réalisée.

## **Chapitre I**

### **Technologies de traitement du lisier**

Les technologies de traitement du lisier ont pour but de valoriser le lisier sous forme d'engrais en le débarrassant de ses odeurs et de rendre l'opération économiquement viable.

Ce chapitre explique, dans un premier temps, ce qu'est le lisier et pourquoi il engendre un problème de pollution. Ensuite, la deuxième partie présentera les différentes technologies qui permettent de traiter le lisier.

#### **1.1 Qu'est-ce que le lisier de porc ?**

Le lisier de porc se présente sous la forme d'une suspension nauséabonde de couleur brune. Il est, en fait, constitué de deux phases : l'une liquide (96% en masse) et l'autre solide. C'est un mélange d'urine, de matières fécales et de poils de porc.

Son odeur irritante provient de la très grande variété de produits malodorants comme les acides gras volatils ou l'ammoniac et le sulfure d'hydrogène, qu'il contient. Sa composition varie à cause de son importante flore bactérienne. Des exemples de composés, que l'on retrouve dans le lisier, sont donnés dans le tableau 1.1.

**Tableau 1.1 : liste non exhaustive des composés retrouvés dans le lisier de porc  
(Agriculture Canada , 1996)**

Dioxyde de carbone	
Toluène	
Benzène	2-propanethiol
Phénol	Dimethyl trisulfide
Octane	Disulphide de carbone
Dodecane	Dimethyl disulfide
Pentane	Methanethiol
2-methylpentane	Dimethyl sulfide
Hexane	
Heptane	
Silicone	
2-butanone	

Il contient 75% des nutriments donnés en nourriture aux cochons (azote, potassium, phosphore, matière organique et micronutriments tels que le cuivre, le fer, le sélénium, etc.). Par exemple, un porc de 100 kg âgé de moins de 6 mois évacue annuellement une quantité de lisier équivalent à 5.5 kg d'azote.

La phase solide contient, donc, une quantité de nutriments intéressante (tels que N, P K). Elle est, également formée par 90% de matière organique qui a la propriété d'améliorer la structure du sol. Elle lui donne une valeur ajoutée lorsqu'il peut être utilisé comme engrais. 80% de l'azote de la phase solide se trouve sous forme ammoniacale et 20% sous forme organique (Van Den, 1997). En outre, la plupart du phosphore se retrouvent sous une forme stable dans la phase solide.

Toutefois un excès d'épandage dans les champs peut avoir un effet inverse et créer une pollution agricole. Il est donc nécessaire de traiter le lisier avant son utilisation comme engrais afin de diminuer le volume à épandre et la saturation des sols.

### **1.2 Traitements biologiques.**

Le premier type de traitement est le traitement biologique par fermentation anaérobie. La matière fermentée est séparée en liquide et en boue. Le liquide est traité en procédé anaérobie où l'azote est nitrifié et la boue est séchée pour former un produit granuleux avec les qualités d'un bon fertilisant.

Une autre voie de traitement biologique est la réduction de la quantité d'azote et de phosphore dans la phase liquide du lisier brut ce qui permet de réduire la surface d'épandage. Le prétraitement consiste toujours en différentes étapes successives : séparation solide /liquide, digestion aérobie, nitrification/dénitrification et clarification (Kantardjieff, 1998).

Une des technologies en voie de développement est la technologie BIOSOR (Niro, 1997) qui consiste en la filtration lente du lisier sur un biofilm fixe. Le système comprend un digesteur-décanteur, un préfiltre et un biofiltre, ce dernier étant constitué d'un lit organique multicouche formé de copeaux de bois, de tourbes et d'écorces qui permettent le traitement, la désodorisation et la valorisation des effluents liquides et gazeux générés par la porcherie. Cette technologie permet de réduire 95% de la charge polluante du lisier, élimine globalement 95% des odeurs générées par les opérations de la porcherie et réduit le volume de lisier de 80 à 85%, tout en conservant sa valeur fertilisante.

D'une façon générale, le traitement biologique est un traitement relativement long. La sédimentation est une étape lente et les composés contenus dans le lisier ne sont pas tous biodégradables (certains peuvent être toxiques pour les micro-organismes).

### **1.3 Traitements thermiques**

Une autre façon de traiter le lisier est l'opération thermique. On peut procéder par combustion directe ou par séchage, par contact direct ou indirect.

#### **1.3.1 Combustion directe**

Pour la combustion, le lisier est directement pulvérisé dans la flamme d'un brûleur. (Van Den, 1997). L'évaporation et la dégradation thermique se passent à haute température (1300°C). Le résidu solide est collecté au bas de la chambre et les cendres volantes dans un cyclone. L'énergie issue des gaz de combustion peut être récupérée pour préchauffer le lisier. Dans ce type de procédé la consommation d'énergie est très élevée à cause du taux d'humidité élevé du lisier (>90%). D'autre part, la production de monoxyde de carbone est élevée à cause des faibles efficacités de combustion ( $C_s + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ ). De plus, en cas de mauvais mélange, l'excès d'oxygène a tendance à réagir avec  $N_2$  pour donner des oxydes d'azote à température élevée.

#### **1.3.2 Le séchage**

Pour les procédés de séchage, le lisier est séché par contact direct ou indirect avec de l'air chaud. L'évaporation d'une certaine quantité d'eau permet d'obtenir une poudre de lisier qui ne contient plus que 10% d'humidité. Cette poudre peut être utilisée comme



fertilisant. Les gaz de séchage sont traités pour enlever les polluants organiques avant d'être rejetés.

#### **1.3.2.1 Séchage par contact direct**

Plusieurs types de séchoirs peuvent être utilisés pour le traitement du lisier de porc. On retrouve les séchoirs à spray (Masters, 1972), les séchoirs rotatifs décrits par Gloriso (1993), les séchoirs à grilles (« travelling grate ») décrits par Bernes et Jensen (1991) et les séchoirs en lits fluidisés décrits par Huttlin (1991).

Par rapport aux séchoirs rotatifs ou à grilles, un lit à transport pneumatique ou fluidisé donne une plus grande surface pour les transferts de masse et de chaleur. En effet, la boue est injectée sur le matériel du lit et l'évaporation se produit à la surface des particules.

Le premier est le séchoir à transport pneumatique. Il ne peut sécher que les boues contenant un fort pourcentage de solides (au moins 25%) à cause du faible temps de contact qu'il y a entre l'air et la matière.

Le deuxième est le séchoir en lit fluidisé qui ne peut opérer qu'avec de petites particules (diamètre inférieur à 1mm). La fluidisation devient instable dès que l'on doit sécher une boue avec une forte humidité car les petites particules du lit auront tendance à s'agglomérer.

Le dernier est le lit à jet. Le principe de séchage en lit à jet est d'atomiser une suspension dans un lit de particules inertes. Au contact de l'air chaud, qui donne aux particules un mouvement cyclique dans le lit, la suspension va former une croûte sur les

particules. Cette croûte va, alors, une fois séchée, se briser par attrition. On obtient ainsi de fines particules de lisier débarrassées de leur humidité. Le contact solide/gaz peut être amélioré par le lit à jet grâce au taux de circulation des particules.

L'utilisation des lits à jet pour le séchage de solutions et de suspensions a été réalisée avec succès pour une large variété de produits (Mujumdar, 1987) mais a montré certaines limitations. Le taux de circulation faible des particules et leur long temps de résidence ont un effet inverse sur l'efficacité du séchage et les propriétés du composé à sécher, en particulier pour des produits sensibles à la chaleur. Quelques fois, l'accumulation de produit dans le lit peut provoquer un blocage du lit (Markowsky, 1992).

Ainsi Markowsky (1983) a cherché à modifier le lit à jet conventionnel pour augmenter le mouvement des particules, la turbulence et diminuer le temps de cycle des particules. C'est ce que l'on appelle le régime en "jet-spouting" ; les particules ont un mouvement plus important que dans un lit à jet classique et n'ont pas le temps de former un lit, elles sont aussitôt reinjectées de l'annulus vers le centre du jet. Les transferts de masse et de chaleur sont, alors, très importants grâce au mouvement des particules, à la forte turbulence, aux faibles temps de cycle et aux collisions entre les particules. Le taux d'évaporation peut être de 10 à 15 fois plus élevé que les séchoirs à spray commerciaux (Markowsky et Kaminski, 1983). De plus, aucun équipement interne n'est requis pour une opération stable et efficace.

#### **1.3.1.2 Séchage par contact indirect**

Il est aussi possible de sécher le lisier par contact indirect (Varvat, 1995). De telles opérations demandent des coefficients de transfert très élevés à cause des faibles taux de transfert de chaleur obtenus par l'écoulement du lisier sur les surfaces d'échange. Il est aussi possible qu'une croûte de lisier se dépose et forme une couche isolante. Ainsi ces unités nécessitent des parties mécaniques internes complexes pour détruire la croûte et

augmenter les coefficients de transfert de chaleur. De plus il n'est pas recommandé de sécher une matière collante par contact indirect (Mujumdar, 1987).

Depuis quelques années, les quantités de boues traitées biologiquement et épandues sont limitées par les réglementations plus strictes. La plupart des boues nécessitent un traitement plus sévère pour enlever les polluants et l'eau.

Le séchage présente alors un avantage certain par rapport au traitement biologique. Il permet de récupérer une poudre de lisier séché qui peut être revalorisé sous forme d'engrais, de la décontaminer de ses odeurs par volatilisation des polluants organiques et d'éliminer les bactéries pathogènes.

Les gaz issus du séchage sont chargés de polluants. Il est, donc, nécessaire de les traiter avant de les rejeter à l'atmosphère et ne pas avoir un simple transfert de pollution.

## **Chapitre II**

### **Techniques de traitement des polluants gazeux**

Le séchage du lisier permet de diminuer le volume de lisier à épandre et de le débarrasser de ses odeurs mais cette technologie crée une pollution connexe qui est celle de l'atmosphère. En effet les gaz issus du séchage sont chargés en polluants et doivent donc être traités avant leur rejet.

Il existe plusieurs techniques de traitements des polluants gazeux.

Ce chapitre présente les différentes technologies. Nous verrons, d'une part, les techniques de récupération et d'autre part les techniques de destruction des polluants organiques.

#### **2.1 Par récupération**

##### **2.1.1 Adsorption**

L'adsorption consiste en la capture des COV (Composés organiques volatils) à la surface d'un solide microporeux (tel que le charbon activé ou les zéolithes). Cette technique est surtout utilisée dans le cas de régénération de solvants. Le solvant est adsorbé entre 15 et 50°C et désorbé ultérieurement entre 100 et 230°C. Ce traitement est intéressant pour le cas d'effluents contenant un ou deux composés qui pourront être réutilisés dans le procédé (cas de l'imprimerie). Des débits supérieurs à 15000 m<sup>3</sup>/h peuvent être appliqués sur les adsorbants et des concentrations inférieures à 150

mg/Nm<sup>3</sup> dans les extrants peuvent être atteintes. Cependant il est limité aux COV qui ont des poids moléculaires de 40 à 150 g/mol et des points d'ébullition de 40 à 260°C (Pennington, 1996).

### **2.1.2 Séparation par membrane**

Les membranes denses utilisées dans ce genre d'application permettent de séparer les COV de l'air par un transfert sélectif à travers une couche de séparation. La majorité des membranes utilisées dans ce cas sont des élastomères à base de silicones. Cette technique est sensible aux changements de débits et de concentrations mais elle présente l'avantage de supporter des températures supérieures à 200°C. Elle est recommandée pour les effluents à haute concentration de COV. Des récupérations de 99% peuvent être atteintes avec des intrants à haute teneur en COV mais l'effluent sortant doit ensuite être traité pour rencontrer les normes d'émission en vigueur (Dueso, 1994).

### **2.1.3 Condensation**

Les gaz non condensables comprenant des vapeurs de solvants sont amenés à une pression et une température telle que la pression partielle des vapeurs de solvants dépassent la tension de vapeur. Une température la plus basse possible est nécessaire dans la mesure où les produits à récupérer sont des produits volatils (Dueso, 1994). Les applications principales de cette technique se retrouvent en chimie, pétrochimie et dans l'industrie pharmaceutique.

#### **2.1.4 Lavage physico-chimique**

les tours de lavage retiennent les produits malodorants en les transférant de la phase gazeuse vers la phase liquide. L'air chargé en polluants est canalisé vers une première colonne de lavage à acide sulfurique qui assure la neutralisation des produits azotés, puis une ou deux autres tours oxydent les substances soufrées en milieu basique. Une quatrième installation peut réduire la proportion de composés organiques (tels que les aldéhydes et ou les cétones).

Cette technique est souple et adaptable aux variations de charges et de débits. Cependant on crée seulement un transfert de pollution des effluents gazeux vers la phase liquide. Les coûts de fonctionnement peuvent être importants car il faut fournir des solutions « propres » (neuves ou régénérées) pour chaque lavage (Van Den, 1996).

## **2.2 Par destruction**

### **2.2.1 Biofiltration**

La biofiltration consiste en la destruction des composés organiques par des micro-organismes en dioxyde de carbone et en eau lorsque la réaction biochimique est idéale. Les courants gazeux doivent avoir des spécifications précises afin de ne pas inhiber l'action du biofiltre. Cette technique s'applique pour des effluents peu concentrés dont les polluants sont solubles dans l'eau (Pennington, 1996). De plus, les températures d'opération sont limitées à 40°C et le taux d'humidité et le ratio C:N:P (ratio Carbone : Azote : Phosphore) doivent être contrôlés. Cette technique a toutefois l'avantage de pouvoir être appliquée à des mélanges complexes et des émissions variées ayant un bas poids moléculaire (Dueso, 1994).

### **2.2.2 Oxydation catalytique**

Le lit catalytique est composé d'un support inerte comprenant une base métallique ou en céramique dont la structure peut être tubulaire, en couches ou en alvéoles sur laquelle est déposé un catalyseur fait à partir de métaux précieux (platine, rhodium, palladium, etc.) ou d'oxydes métalliques ( $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ , etc.). L'oxydation catalytique permet d'opérer la combustion à des températures peu élevées (250°C) et donc de diminuer la consommation de gaz naturel. Cependant, la présence de métaux lourds ou de solvants chlorés dans les effluents à traiter peut empoisonner le catalyseur, lequel nécessite une maintenance et une régénération fréquentes (Straitz, 1995).

### **2.2.3 Oxydation thermique**

L'oxydation thermique consiste à mettre le polluant gazeux en contact direct avec une flamme. Elle nécessite des températures de combustion élevées (700°C à 1000°C) mais la maintenance est rendue plus simple et moins coûteuse que l'oxydation catalytique. Le contact direct avec la flamme permet d'obtenir des efficacités de destruction de 99.99%. Cette méthode n'est pas sélective ce qui la rend très intéressante dans le cas du lisier de porc puisqu'il contient une variété très importante de produits organiques et inorganiques. L'oxydation thermique est la plus économique des méthodes de contrôle des hydrocarbures à des concentrations faibles ou modérées (environ 10000 ppm) (Klobucar, 1995).

Le tableau 2.1 montre une étude comparative entre plusieurs techniques de traitement des COV.



**Tableau 2.1 : Comparaison des différentes techniques de traitement des polluants gazeux**

	EFFICACITÉ	COÛT D'INVESTISSEMENT (\$/CFM)*	COÛT D'OPÉRATION (\$/CFM)	SOUS-PRODUITS	AVANTAGES	LIMITES
Oxydation thermique	95-99%	RC : 10-200 RG : 30-450	RC : 15-90 RG : 10-60	Produits de combustion	Récupération de 95% d'énergie	Pour composés halogénés traitement additionnel Opération continue
Oxydation catalytique	90-98%	20-250	10-100	Produits de combustion	Récupération de 80% d'énergie	Empoisonnement possible du catalyseur
Condensation	50-90%	10-80	20-120	Condensats	Récupération du produit	T <sub>évaporation</sub> ≤ 38°C
Adsorption	90-98%	15-120	10-35	Charbon activé saturé	Peut être couplé à une autre technologie	Humidité relative <50% Éviter les cétones et produits spécifiques qui peuvent polymériser

en dollars américains de 1993

RC : récupération de chaleur

RG : système régénératif

Cfm : metric cubic foot

## **2.3 Destruction thermique des COV et odeurs**

L'oxydation thermique présente un avantage certain dans le cas du traitement des émissions issues du séchage du lisier. En effet, elle permet une grande variabilité de concentrations, de composés à traiter et de débits. De plus elle demande un nombre minimal de composantes et permet une grande facilité d'opération et de contrôle. Un des avantages majeurs de cette technique est qu'elle ne génère pas de sous produits, donc il n'y aura pas de traitement subséquent et pas de produit à disposer en enfouissement sanitaire. Enfin, elle peut être appliquée à plus de 80% des produits toxiques énumérés dans *Clean Air Act* (Donley et Lewandowski, 1996).

### **2.3.1 Les paramètres de combustion**

La combustion est utilisée depuis très longtemps et elle fournit 90% de l'énergie mondiale (chauffage, automobile, génération d'électricité, etc.) (Warnatz et col., 1996).

La combustion appliquée au séchage du lisier de porc a pour but de détruire les polluants gazeux pour les transformer essentiellement en eau et dioxyde de carbone et de préchauffer l'air de séchage.

Les paramètres clés pour un bon fonctionnement, c'est-à-dire une bonne destruction des polluants, sont les trois « Ts » (température, temps de résidence, turbulence) et la concentration en oxygène (Donley et Lewandowski, 1996).

### 2.3.1.1 Température de combustion

La température est choisie en fonction de la température d'auto-allumage des composés à détruire. La température d'auto-allumage est la température à partir de laquelle un carburant, en présence d'air, commence à brûler à une vitesse suffisante pour permettre la combustion sans présence d'autre source d'allumage.

Katari (1987) recommande de placer la température d'opération à 35°C au-dessus de la température d'allumage afin de parvenir à la destruction du polluant.

**Tableau 2.2 : exemples des températures d'auto-allumage (Perry, 1941).**

COMPOSES	TEMPÉRATURE D'AUTO-ALLUMAGE DANS L'AIR (°C)	TEMPÉRATURE D'AUTO-ALLUMAGE DANS O <sub>2</sub> (°C)
H <sub>2</sub>	580-590	580-590
CO	644-658	637-658
CH <sub>4</sub>	650-750	556-700
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	520-630	520-630
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	—	490-570
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	542-547	500-519
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	406-440	416-440
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	487	268
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	463	202
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	740	662
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	810	552
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	715	574
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	770	530
CH <sub>3</sub> OH	-	555
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	558	425
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	505	445

On constate que les températures d'auto-allumage les plus élevées sont celles des composés aromatiques qui sont des produits très stables du fait de leur noyau benzénique. En outre les températures sont plus élevées dans l'air que dans l'oxygène pur car, dans l'air, l'azote joue le rôle de diluant rendant l'oxygène moins disponible pour l'oxydation thermique.

### 2.3.1.2 Temps de résidence des gaz

Le temps de résidence peut être calculé grâce à la cinétique de destruction des COV. La destruction se ferait selon une réaction d'oxydation d'ordre 1 par rapport au polluant et d'ordre 0 par rapport à l'oxygène (O'Reilly, 1997 ; Tessitore et col., 1990).

$$r = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)[C][O]^0 \quad (2-1)$$

A partir de cette cinétique et suivant le modèle du réacteur utilisé on pourra calculer le temps de résidence.

Par exemple dans un réacteur parfaitement mélangé en régime permanent on aura

$$\tau = \frac{1}{A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \ln\left(\frac{C_{COV_{in}}}{C_{COV_{out}}}\right) \quad (2.2)$$

$\tau$  temps de résidence (s)

A facteur d'Arrhénius préexponentiel ( $s^{-1}$ )

E énergie d'activation en (kJ/mol)

R constante des gaz parfaits (kJ/kmol.K)

T température (K)

$C_{COV_{in}}$  concentration en COV à l'entrée de la chambre à combustion (ppmv ou  $mg/m^3$ )

$C_{COV_{out}}$  concentration en COV à la sortie de la chambre à combustion (ppmv ou  $mg/m^3$ )

### 2.3.1.3 Turbulence

Pour avoir un bon mélange et augmenter le contact entre les gaz et l'oxygène, il est nécessaire d'avoir une bonne turbulence.

Le nombre de Reynolds nous permet d'évaluer le régime d'écoulement dans la chambre à combustion ; il doit être supérieur à 10 000 (une présentation du calcul est faite à l'annexe V) pour avoir un régime turbulent.

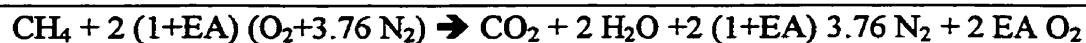
Cependant, au niveau de la flamme le régime peut être très différent et suffire à une bonne destruction. En effet, le front de flamme est riche en radicaux libres et la propagation de la flamme a lieu grâce au réchauffement des gaz frais par conductivité thermique et à la diffusion des radicaux libres du front de flamme vers ces derniers. En régime turbulent, le front de flamme est plus épais et la turbulence influence la vitesse de propagation de la flamme en l'augmentant (De Soete et Feugier, 1976). Les échanges de chaleur et de matières qui interviennent alors à l'interface de la flamme et des gaz «frais» peut produire des conditions suffisantes pour créer un mélange réactionnel.

### 2.3.1.4 Quantité d'oxygène

La quantité d'oxygène est importante car c'est elle qui détermine la composition finale des gaz de combustion.

Une flamme prémélangée est dite stœchiométrique si le fuel et l'oxydant réagissent totalement pour donner une combustion complète formant seulement  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . S'il y a excès de carburant, le système est dit "riche", s'il y a excès d'oxygène le système est dit "pauvre" (Warnatz et col., 1996).

Un des carburants les plus utilisés est le gaz naturel et la combustion a lieu avec un excès d'air afin d'avoir une réaction complète. La réaction de combustion est la suivante :



Où EA est l'excès d'oxygène.

### 2.3.1.5 Efficacité de destruction

L'efficacité de la chambre à combustion se définit grâce à l'efficacité de destruction et d'enlèvement (DRE : destruction and removal efficiency) en fonction de la concentration initiale ( $C_0$ ) et de la concentration finale ( $C$ ) (Tessitore et al , 1990).

$$\text{DRE} = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (2-3)$$

Pennington (1996) propose une classification des polluants par difficulté de destruction en trois groupes par rapport à la température et au temps de résidence, un exemple de cette classification est donné dans le tableau présenté à la page suivante :

**Tableau 2.3 : Classification des trois groupes de polluants en fonction de leur facilité de destruction (Pennington, 1996)**

Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3
Acétone Benzène Éthylène Mehtyl ethyl cetone Methyl isobutyl cetone Normal butyl alcool Propylène Toluène, phénol	Chloroforme Methyl chloride Freon 113 1,1,1-trichloroethane ammoniac H <sub>2</sub> S	Glycol éther Styrène Tetrachloroéthylène
A 900°C $0.5 < \tau < 1 \text{ s}$ DRE >99%	A 900°C $1 < \tau < 3 \text{ s}$ DRE >99% Épurateur additionnel pour contrôler HCl	T > 1000°C $1 < \tau < 2 \text{ s}$ DRE >99% Épurateurs additionnels

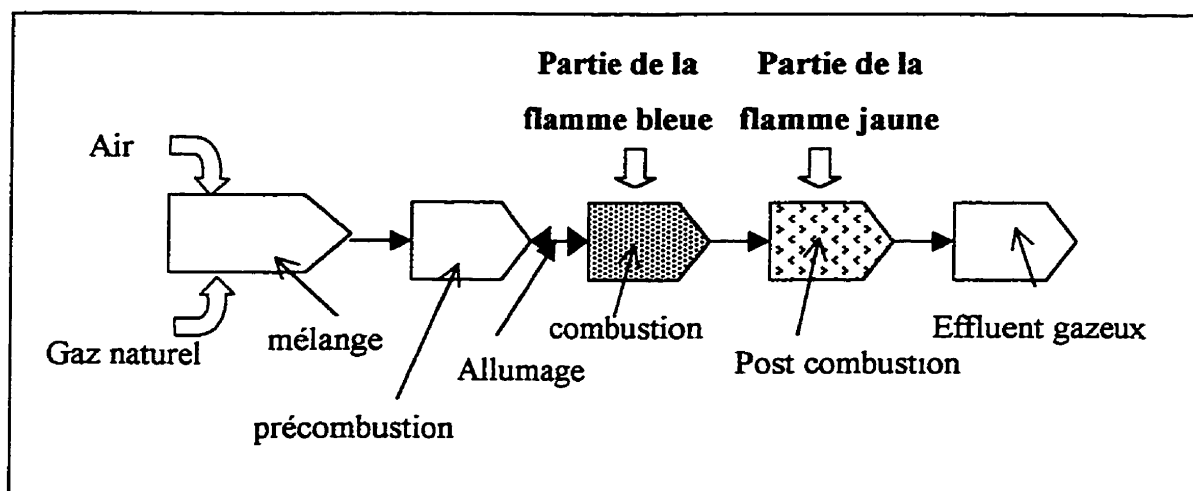
### 2.3.2 Mécanismes intervenant dans la combustion (Edwards, 1974)

On classe les systèmes de combustion en deux catégories : le carburant et l'oxydant sont mélangés avant d'entrer dans la flamme (« premixed flame ») et le carburant et l'oxydant sont mélangés dans la flamme.

Quand un système est mélangé à l'échelle moléculaire, le taux de combustion est déterminé par des facteurs chimiques. Quand le carburant et l'oxydant ne sont pas prémélangés des processus physiques comme le mélange sont les facteurs limitants.

Pour un brûleur au gaz naturel, le gaz naturel et l'air sont mélangés avant d'entrer dans la flamme.

Les processus qui interviennent dans la flamme donnent lieu à une suite de réactions chimiques selon plusieurs zones.



**Figure 2.1 : différents processus intervenant dans une flamme prémélangée (Edwards, 1974).**



L'énergie issue des réactions du carburant et de l'oxydant est émise dans la zone de combustion, ce qui correspond à une augmentation rapide de la température et un changement dans la composition du gaz. Les collisions entre molécules produisent des espèces réactives à très haut niveau énergétique. La température élevée permet la rupture des liaisons chimiques et la formation d'ions, de radicaux libres et de molécules simples diatomiques ou triatomiques.

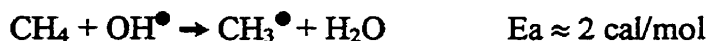
A l'interface de la précombustion et de la combustion se produit l'allumage qui est la transition entre la zone de basse température dans laquelle le carburant n'est pas oxydé vers une zone où la température est suffisante pour que les réactions exothermiques soient initiées et maintenues.

Lorsque le mélange arrive dans la zone de combustion (haute température), il y a un transfert de chaleur et de matière de la zone de haute température vers la zone de précombustion. Le flux à contre courant intervient grâce aux phénomènes de radiation et de diffusion. Ce flux de chaleur augmente la température de la zone de précombustion. De plus, le transport d'espèces chimiques très réactives dans la même direction permet d'initier les réactions chimiques dans la zone de précombustion.

Dans la zone de précombustion la réaction directe du carburant avec l'oxydant est peu probable car l'énergie d'activation est trop élevée.



La réaction du fuel avec des radicaux libres comme des radicaux hydroxyles, qui proviennent de la zone de combustion, est plus probable car l'énergie d'activation est plus faible.



Les radicaux formés vont ensuite réagir avec l'oxydant.



Des réactions en chaîne donnent ensuite des alcools, cétones, etc.

Les radicaux libres sont des particules contenant des électrons célibataires. Leur durée de vie est très courte car leur réactivité est importante. Ils se forment par rupture homolytique d'une liaison d'une molécule stable (exemple :  $\text{H}_2\text{O}$  donne  $\text{OH}^\bullet$ ). Cette rupture demande des énergies de réaction élevées (plusieurs dizaines de calories par mole, 116 kcal/mol dans le cas de la formation d'un radical hydroxyle à partir de l'eau) et des températures supérieures à 400°C. La dépense d'énergie pour la rupture peut être en partie compensée par le gain d'énergie résultant de l'établissement simultané d'une nouvelle liaison avec un des produits de décomposition. Dans certains cas, la formation de radicaux libres, même en faibles proportions, exerce une influence non négligeable sur le déroulement du processus chimique. Ce phénomène s'explique par le fait que la valence libre ne peut disparaître à la suite de la réaction chimique entre un radical libre et une molécule. En effet, un système « molécule + radical » possède un nombre impair d'électrons, de sorte que toute molécule résultante aura un nombre impair d'électrons (elle aura une valence libre). Il s'ensuit qu'un radical qui prend naissance dans un système ne disparaîtra que s'il rencontre un autre radical libre. Ils sont en général très dilués dans le milieu réactionnel, leur probabilité de rencontre est faible. La collision et l'interaction du radical avec une molécule de l'un des corps réagissants est beaucoup plus probable. Cette interaction donne un nouveau radical libre qui peut entrer en collision avec une nouvelle molécule, etc. Un seul radical est capable de déclencher une longue chaîne de transformation : c'est le mécanisme de réaction en chaîne (Emanuel et Korre, 1974).

Dans la zone de combustion, la température augmente de façon rapide. L'énergie interne des molécules augmente rapidement par collisions avec des espèces très réactives. On a alors rupture des liaisons chimiques et apparition de molécules plus petites qui réagissent pour donner les produits de combustion. En plus de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2$  qui sont les principaux produits de combustion, des traces d'autres espèces se forment

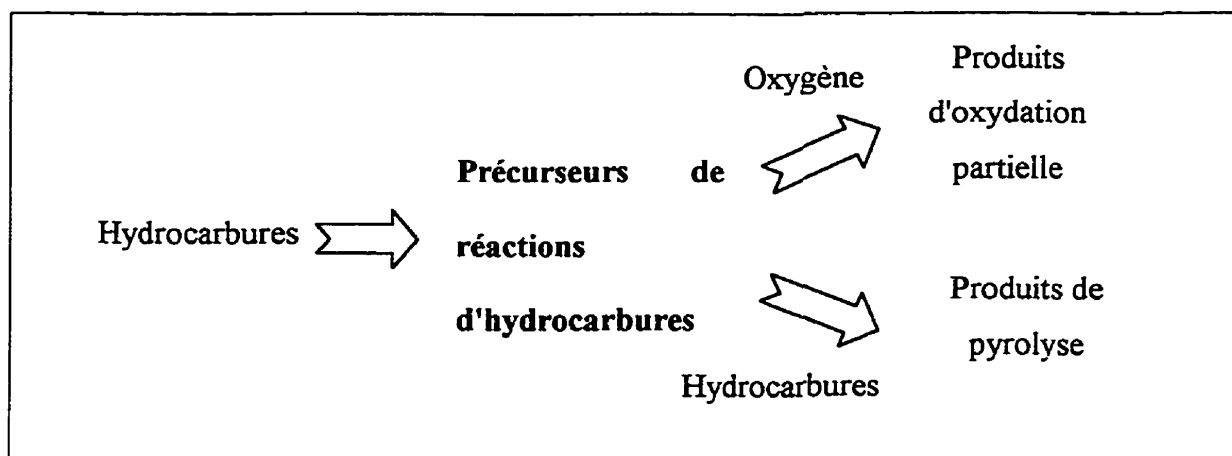
comme des NO<sub>x</sub> (l'azote de l'air réagira avec l'excès d'oxygène à haute température selon la réaction de Zeldovich, cf. annexe IV).

Ensuite, les gaz chauds contenant des espèces chimiques continuent de réagir même si les gaz refroidissent. Cette zone de post combustion joue un rôle significatif dans la composition finale de l'effluent.

Dans la zone de postcombustion, des réactions homogènes ou hétérogènes de nature oxydative ou pyrolytique peuvent intervenir selon l'excès d'oxygène présent.

Les réactions de pyrolyse se produisent dans le cas d'un défaut d'oxygène, la plupart sont des réactions endothermiques. La réaction du carburant avec des hydrocarbures peut donner des espèces à poids moléculaire plus élevé (comme les dioxines et furanes). En général, le ratio H/C diminue quand le poids moléculaire augmente ( $0 < H/C < 0.5$ ) ce qui peut conduire à la formation de particules. On peut également avoir la déshydrogénation d'hydrocarbures et obtenir des oléines ou encore le craquage d'hydrocarbures.

Il y a compétition entre les réactions d'oxydation et de pyrolyse, elle dépend de la concentration d'oxygène.



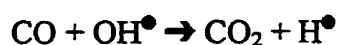
**Figure 2.2 : Compétition entre les réactions d'oxydation et de pyrolyse dans la zone de postcombustion**

Il y a également recombinaison de radicaux libres :



M est un composé quelconque capable d'absorber une certaine quantité d'énergie.

De plus, on retrouve, dans cette zone, l'oxydation du monoxyde de carbone. Il est généralement admis que la réaction la plus importante est (Newhall, 1969) :



Dans les effluents de sortie, des réactions peuvent intervenir car ils contiennent une très grande variété d'espèces comme le carburant qui n'a pas réagi ou les produits de combustion incomplète.

On peut, aussi, observer la réaction dite "shift reaction" aussi longtemps que la température est suffisante ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ )

Il est donc très important de contrôler tous les paramètres (comme la température et le pourcentage d'oxygène) au cours de la combustion car de nombreuses zones de réaction peuvent modifier considérablement la composition des gaz de cheminée.

## **2.4 Récupération d'énergie**

Les coûts reliés à la destruction des COV par combustion au gaz naturel peuvent être diminués par récupération d'énergie.

Ainsi, on peut utiliser l'énergie disponible dans les gaz pour préchauffer l'effluent entrant dans la chambre à combustion (Straitz, 1995) ou chauffer une autre source.

Il existe plusieurs types d'oxydation : oxydation thermique régénérative ou oxydation thermique récupérative.

### **2.4.1 Système régénératif**

Les fumées à traiter, constituées de faibles concentrations de polluants, sont admises dans un premier lit pour y être réchauffées au contact d'un support de céramique (ou autre matériel inerte) avant d'atteindre la chambre à combustion. Celle-ci est maintenue à la température requise pour une oxydation complète au moyen d'un brûleur au gaz naturel. Les produits de combustion sont ensuite acheminés dans un second lit où ils sont refroidis au contact d'un nouveau lit inerte pour être évacués à l'atmosphère. Une portion des fumées épurées est reprise dans la cheminée et dirigée vers un troisième lit pour le purger des gaz polluants laissés après le cycle précédent d'admission. Le cycle, admission, purge et sortie de chaque lit, est effectué par l'opération coordonnée de vannes de contrôle au pied de chaque lit, qui assure un débit ininterrompu des gaz dans l'appareil (Straitz, 1995).

Ce système est coûteux car l'unité est volumineuse, très lourde et est applicable à de grands volumes de gaz ayant des faibles concentrations de COV (Gay, 1997). Cependant les coûts d'opération sont faibles (Klobucar, 1995) car on peut atteindre des efficacités thermiques supérieures à 95% ce qui permet d'abaisser la consommation d'une énergie connexe.

### 2.4.2 Système récupératif

Le système de récupération d'énergie consiste en un échangeur de chaleur plat ou tubulaire. Les gaz de combustion passent à travers l'échangeur de chaleur afin de fournir leur énergie disponible pour préchauffer les gaz à traiter ou pour préchauffer une source auxiliaire.

On atteint des efficacités thermiques de 70 à 75 % ce qui augmente les coûts d'opération par l'augmentation de la consommation de gaz naturel, dans le cas où l'on préchauffe l'effluent à traiter (Pennington, 1996). Cependant le matériel utilisé est moins coûteux et l'unité globale représente un système plus petit, moins lourd et donc plus facile à installer que le système régénératif.

Pour réaliser le traitement du lisier de porc, il a finalement été choisi de faire le séchage en « jet-spouting » car ce type de séchoir permet d'obtenir des taux d'évaporation plus élevés que les séchoirs à spray commerciaux C'est la technique la mieux adaptée pour des matières collantes (comme c'est le cas pour le lisier). On peut ainsi récupérer une poudre de lisier riche en nutriments et en matière organique qui pourra être revalorisée comme engrais. Le traitement des effluents gazeux issus de ce séchage sont traités par oxydation thermique car elle permet une grande variabilité de concentrations, de composés à traiter et de débits. Le lisier contient une grande variété de polluants donc une méthode non sélective de traitement est nécessaire. Les coûts d'opération seront abaissés par récupération de l'énergie issue de la combustion grâce à un échangeur de chaleur qui permettra de préchauffer les gaz de séchage. Ce prototype a été construit au CTGN (Centre des Technologies du Gaz Naturel).

## **Chapitre III**

### **Optimisation préliminaire des paramètres de combustion**

Ce chapitre présente l'unité construite au CTGN (Centre des Technologies du Gaz Naturel) et les résultats d'une étude statistique menée afin d'évaluer la destruction des polluants gazeux issus du séchage du lisier de porc.

#### **3.1 Unité d'opération pour le séchage du lisier de porc**

L'unité a, donc, été construite avec un séchoir en lit à jet conique, pour traiter le lisier, et une chambre à combustion pour permettre l'oxydation thermique des COV et odeurs issus de l'opération de séchage. Cette chambre à combustion servira aussi à préchauffer les gaz de séchage afin de diminuer les coût d'opération.

L'unité permet de sécher 200 kg/h de lisier de porc contenant 96% en masse d'eau jusqu'à une humidité finale de 10%. La température de l'air chaud à l'entrée du séchoir ne doit pas dépasser 400°C afin de ne pas brûler le lisier. La température des gaz à la sortie du séchoir doit être supérieure à 120°C pour éviter la condensation de la vapeur contenue dans les gaz de séchage. Enfin la température de combustion dans la chambre doit être supérieure à 750°C pour assurer la destruction des polluants gazeux et des odeurs des gaz de séchage.

Le schéma de l'unité est présenté à la figure 3.1.

Au cours de l'opération, les gaz de séchage chauds arrivent par le bas du lit à jet. Le lisier est pompé, à partir du bassin, dans le séchoir grâce à une pompe de type

« Progressing Cavity Pumps ». Le lisier est atomisé à la base du lit à jet et se répand sur les particules inertes (particules d'alumine de 3 mm de diamètre) qu'il rencontre. En séchant, le lisier forme une croûte à la surface des particules. Celles-ci vont frapper une grille de rétention placée en haut du lit qui permet de casser la croûte de lisier. Les fines particules de lisier sont alors entraînées dans le cyclone et dans le filtre à manche. Les gaz de séchage contenant de la vapeur d'eau et des polluants sont compressés à l'aide d'un ventilateur et sont répartis en deux courant : l'un est envoyé dans l'échangeur de chaleur et l'autre est recirculé dans la chambre de prémélange.

Le courant de gaz qui passe dans l'échangeur de chaleur est préchauffé avant d'entrer dans la chambre à combustion où les polluants et les odeurs vont être détruits. Pour réaliser la combustion, un brûleur Maxon OVENPAK d'une puissance maximale de 1 million Btu/h fonctionnant au gaz naturel a été choisi.

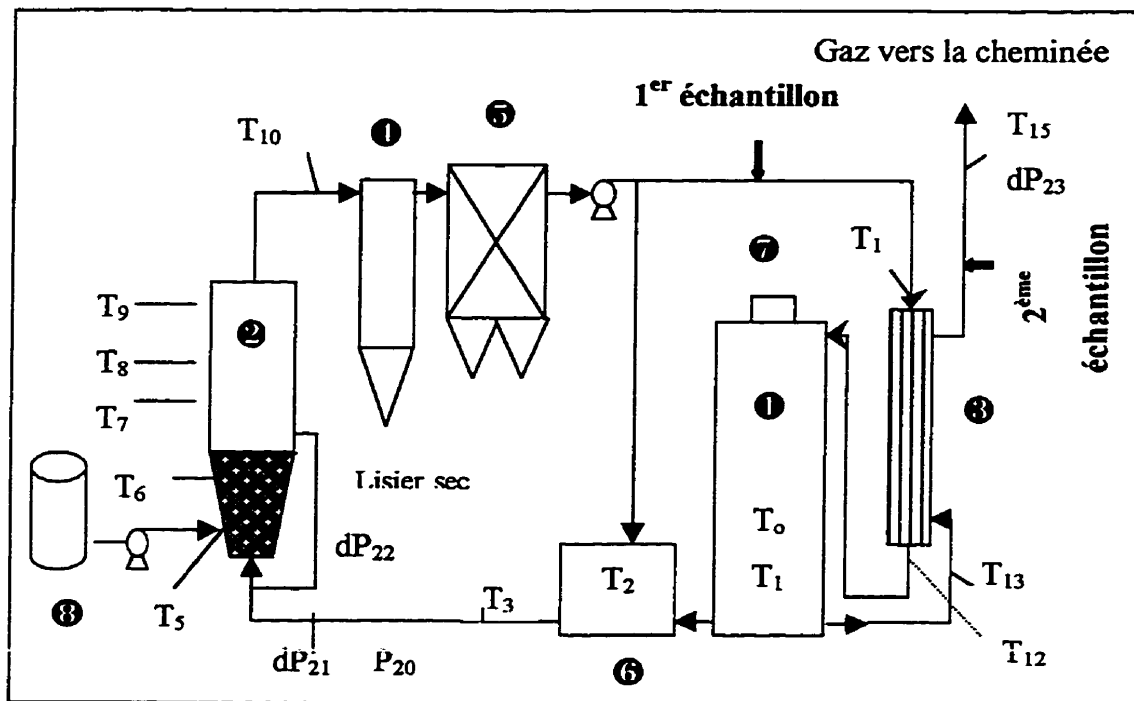
Le diamètre externe de la chambre est de 1 m, son diamètre interne est de 0.75 m et sa longueur de 2.5 m. La chambre est isolée avec de la mousse de céramique enduite de glu pour éviter l'entraînement des fibres par usure dans le lit à jet.

Les gaz à traiter sont alimentés tangentielllement (schéma 3.2).

Les gaz qui sortent de la chambre à combustion sont divisés en deux autres courants : l'un est acheminé vers l'échangeur de chaleur pour préchauffer les gaz entrant dans la chambre à combustion. Ils sont ensuite évacués à la cheminée. L'autre courant gazeux entre en contact avec les gaz recirculés dans la chambre de prémélange. C'est ce mélange qui servira de gaz de séchage.

Des sondes de température et des capteurs de pression permettent de relever les données opératoires en temps réel.





Légende :

1-Chambre de combustion

2-Lit à jet

3-Échangeur de chaleur

4-Cyclone

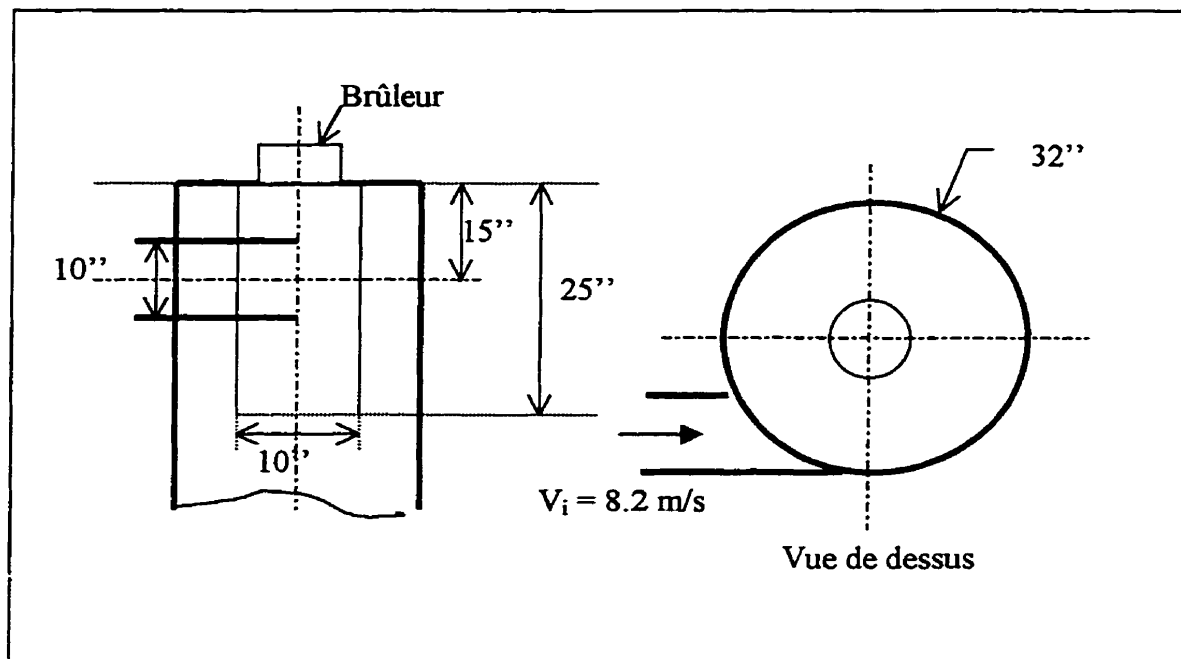
5-Filtre à manche

6-Chambre de prémélange

7-Brûleur au gaz naturel

8-Bassin d'alimentation

Figure 3.1 : schéma de l'unité de séchage du lisier de porc



**Figure 3.2 : schéma détaillé du système d'injection des gaz tangentielle.**

Au cours d'une précédente étape du projet, Macchi (1997) a réalisé l'optimisation énergétique du séchage des boues en lit à jet par ajout de surfaces d'échanges indirects. De plus des corrélations ont été développées pour estimer les transferts de chaleur mis en jeu.

Après l'optimisation du séchage, on se propose de caractériser les mécanismes de destruction des polluants gazeux et des odeurs au cours de la combustion au gaz naturel afin d'évaluer l'efficacité de la combustion.

Les objectifs de ce projet sont, donc, d'évaluer la destruction des polluants gazeux par oxydation thermique par détermination de l'influence des paramètres tels que la température, le temps de résidence et la teneur en eau des gaz.

### 3.2 Détermination des paramètres d'opération

Un essai préliminaire de séchage de lisier de porc a été effectué avec l'unité présentée figure 3.1 afin de déterminer la concentration des polluants dans les gaz de séchage.

A partir de l'acquisition des données (annexe I), des bilans de masse et d'énergie permettent de connaître les débits de chaque effluent. Le calcul détaillé est présenté à l'annexe II.

Connaissant les températures en différents points de l'unité ainsi que la composition des gaz de cheminée, on peut calculer le débit de chaque effluent ainsi que sa teneur en eau.

**Tableau 3.1 : paramètres d'opérations du séchage.**

Débit de l'air de séchage (kg/h)	1255
Humidité absolue de l'air de séchage	40.8%
Débit de la recirculation (kg/h)	748
Humidité absolue de l'air à la sortie du séchoir	48.2%
Débit du gaz naturel (kg/h)	17.3
Température d'opération du brûleur (°C)	750
Vitesse d'entrée des gaz à traiter (m/s)	8.2
Débit de lisier (kg/h)	179.5
Débit des gaz à la cheminée (kg/h)	720
Humidité relative des gaz à la cheminée	29.9%
Temps de résidence des gaz dans la chambre (s)	3

### 3.3 Caractérisation des polluants entrant dans la chambre à combustion

Afin de déterminer la composition des gaz qui entrent dans la chambre de combustion, les gaz de séchage ont été prélevés à l'entrée et à la sortie de la chambre à combustion. Les COV (composés organiques volatils) ont été échantillonnés dans une cartouche adsorbante et le phénol et l'ammoniac dans une solution de barbotage. Ces composés ont ensuite été analysés par GC/MS (laboratoire BIOMEDCO).

Les gaz évacués à la cheminée sont analysés en continu par un analyseur portatif.

**Tableau 3.2 : analyses des gaz à la cheminée en continu**

Oxygène (% volumique base sèche)	10.8
Dioxyde de carbone (% volumique base sèche)	4.7
Monoxyde de carbone (ppmv)	518
Oxydes d'azote (ppmv)	98

**Tableau 3.3 : analyses des gaz issus du séchage du lisier de porc.**

Composés.	Avant combustion	Après combustion	DRE
<b>Phénols</b>	122 ppmv	42 ppmv	65%
<b>Ammoniac</b>	185 ppmv	111 ppmv	40%
<b>Benzène</b>	2.2 ppbv	1.3 ppbv	40%
<b>Toluène</b>	7.9 ppbv	5.7 ppbv	20%

Les autres composés sont en dessous de la limite de détection de la méthode d'analyse.

La destruction de tous les composés cités est loin des 95% requis. En effet d'après la littérature on devrait arriver à des efficacités de destruction de 95% voire 99%. Or l'efficacité de destruction la plus élevée est de 65%. De plus, on remarque que les

composés les moins concentrés (benzène et toluène) ont de faibles efficacités de destruction.

Il faut donc envisager une amélioration des paramètres opératoires de la destruction thermique.

### 3.4 Méthodologie

#### 3.4.1 Plan d'expériences

Grâce aux analyses précédentes, on constate que le phénol et l'ammoniac sont les composés les plus concentrés dans les gaz de séchage et de combustion.

D'autre part, ils ont des températures d'allumage élevées.

**Tableau 3.4: Températures d'allumage dans l'air de composés organiques**

Composés	Températures d'allumage dans l'air	
Toluène	810°C <sup>1</sup>	552°C <sup>3</sup>
Benzène	740°C <sup>1</sup>	579°C <sup>3</sup>
Phénol	715°C <sup>1</sup>	715°C <sup>3</sup>
Ammoniac	651°C <sup>2</sup>	648°C <sup>3</sup>

---

Note : 1 : Perry, 1941 ; 2 : Dean, 1992 ; 3 : Cheremisinoff et Young, 1977

Selon la source de référence (tableau 3.4), la température d'allumage des produits varie. En effet les températures d'auto-allumage sont très difficiles à mesurer et une différence minime dans les conditions opératoires peut donner des valeurs très différentes. On admet qu'en utilisant le phénol comme traceur on aura une bonne évaluation de la combustion puisque sa température d'allumage est la plus élevée dans un cas (Chemisinoff et Young, 1977) et fait partie des plus élevées dans l'autre cas (Perry, 1941). En outre, le phénol est reconnu pour être un composé toxique pour l'homme et peut être mortel lorsqu'absorbé par la peau. D'autre part sa concentration élevée dans l'essai préliminaire (122 ppmv avant la combustion) le rend intéressant à étudier.

On se propose donc de faire l'étude de l'efficacité de la chambre à combustion en fonction de la température et du temps de résidence. Pour cela, on fera un plan d'expérience factoriel complet à deux facteurs (température et temps de résidence) et trois réponses (DRE, concentrations en NO<sub>x</sub> et CO). On pourra, ainsi, déterminer lequel de ces deux paramètres a le plus d'impact sur l'amélioration de la DRE.

Le plan comprendra  $2^2 = 4$  expériences (la puissance représente le nombre de facteurs à étudier) pour étudier les effets principaux et les effets d'interaction.

Matrice d'expérience :

Expérience	Température	Temps de résidence
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+

Il reste à choisir les niveaux de valeur à affecter aux facteurs.

#### **3.4.1.1 Temps de résidence**

Étant donné que l'essai préliminaire a montré une DRE moyenne, nous allons augmenter le temps de résidence des gaz dans la chambre à combustion. Ainsi, les gaz seront portés plus longtemps à haute température ce qui augmente la probabilité de destruction du polluant.

La recirculation a été augmentée le plus possible afin de diminuer le débit volumique des gaz dans la chambre à combustion. Cependant une limite est imposée car des niveaux de températures suffisamment élevées doivent être gardés dans le lit à jet afin d'effectuer convenablement le séchage et ne pas condenser les gaz de séchage.

D'après les calculs préliminaires, le temps de résidence des gaz dans la chambre à combustion est de 3 secondes. Cette valeur sera le niveau (-1) du temps de résidence. La valeur maximale que nous pourrions lui attribuer pour maintenir de bonnes conditions opératoires est de 5 secondes (recirculation de 75%).

#### **3.4.1.2 Température**

Une diminution de la température permettrait de diminuer la consommation de gaz naturel et donc le coût d'opération. Cependant, elle ne peut pas être trop diminuée car elle doit rester à 35°C au-dessus de la température d'allumage du phénol (Katari, 1987). Si on fixe la température du brûleur à 700°C, la température de flamme sera proche de 800°C (température  $T_0$ ) ce qui permettra d'éliminer les polluants organiques.

D'autre part, une température de 800°C sera choisie pour observer l'effet de la variation de la température sur les trois réponses (DRE, NO<sub>x</sub>, CO). Cette température de 800°C est la limite supérieure car les matériaux de l'unité ont été choisis pour une température d'opération de 750°C.

#### **3.4.1.3 Pourcentage d'oxygène**

Dans l'essai préliminaire, la mesure de  $O_2$  donne 10,8% (volumique sur une base sèche) ce qui donne un excès total d'oxygène de 95%.

La teneur en oxygène ne pourra pas être incluse comme facteur à étudier dans le plan d'expériences car c'est un paramètre que l'on ne peut pas faire varier indépendamment des autres. En effet, pour faire varier la concentration en oxygène, il faudrait modifier le pourcentage d'air auxiliaire utilisé dans le brûleur ou encore le débit des gaz à traiter qui contiennent aussi de l'oxygène.

Dans le premier cas on fera varier la température de combustion et dans le deuxième cas on fera varier le temps de résidence. L'étude des paramètres de façon statistique ne sera plus possible.

Finalement avec un tel excès, on peut considérer que la variation de la concentration en oxygène au cours de l'oxydation reste constante.

#### **3.4.1.4 Turbulence**

Dans les conditions d'opération sélectionnées nous n'avons pas de régime turbulent car les vitesses sont trop faibles dans le réacteur.

Les échanges qui interviennent au niveau de la flamme pourraient suffire à créer des conditions propres à la combustion. Cependant, il faudrait que les gaz entrent en contact avec la flamme. L'alimentation tangentielle des gaz leur donne un mouvement hélicoïdal autour de la flamme et le contact ne se produit pas.



### 3.4.2 Mode opératoire

Comme expliqué précédemment, on utilise le phénol comme « traceur » pour améliorer les paramètres de la combustion.

Afin de supprimer toute interaction éventuelle d'autres polluants, on alimentera, à la place du lisier, une solution aqueuse contenant une quantité de phénol connue (250ppm=250mg/l) dans les différentes conditions du plan d'expériences.

#### 3.4.2.1 Caractéristiques du phénol

Le phénol est un polluant important qui se retrouve dans de nombreux procédés chimiques

C'est un solide cristallin incolore à température ambiante qui a une odeur caractéristique semblable à celle des crésols. Il est soluble dans l'eau à 8,2g/100g d'eau à température ambiante pour devenir miscible à 68.4°C (Kolaczowski et col., 1997).

Le phénol peut être absorbé par la peau et sa dose létale est de 1,5 g pour un adulte.

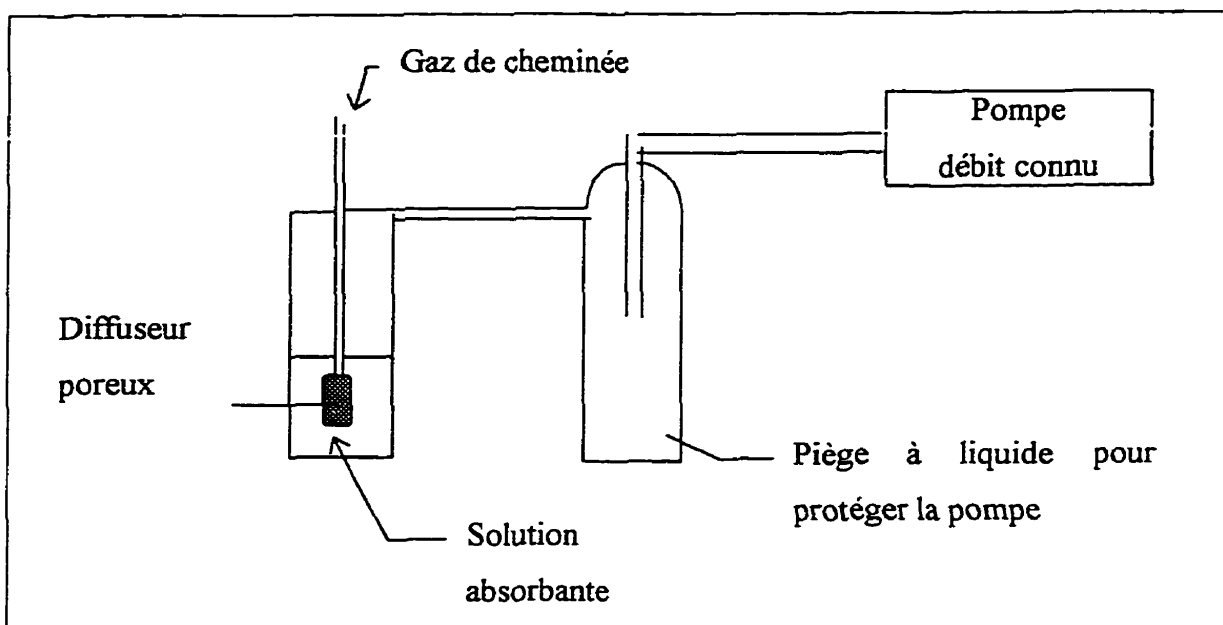
**Tableau 3.5 : caractéristiques du phénol**

Point de fusion	40.90°C
Point d'ébullition	181.75°C
Densité ( $d^{41}_4$ )	1.05760
Température d'auto-allumage dans l'air	715°C
Chaleur de combustion	732 kcal/mol

### 3.4.2.2 Échantillonnages et analyses

On échantillonnera les gaz en duplicata avant et après la combustion par barbotage dans les différentes conditions du plan d'expérience.

Les gaz sont échantillonnés par barbotage dans 25 ml d'une solution aqueuse contenant du méthanol, de l'éthanol et de la glycérine (fournie par le laboratoire BIOMEDCO) à un débit de 500 ml/mn pendant 10 mn grâce à une pompe d'échantillonnage programmable SKC PC XR8.



**Figure 3.3 : matériel d'échantillonnage des gaz.**

Le piège permet de protéger la pompe en cas de retour d'eau.

On utilise un barboteur à bout en verre fritté ce qui permet d'avoir un courant de bulles fines et dispersées augmentant ainsi la surface de contact entre le courant d'air et le milieu absorbant.

Un débitmètre à bulles placé entre le piège et la pompe avant chaque essai permet de calibrer la pompe afin d'avoir un débit réel de 500 ml/min dans les conditions de pression et de température.

La solution absorbante est ensuite analysée par spectrophotométrie robotisée.

Connaissant ainsi la concentration du polluant dans la solution, le volume de solution adsorbante, le débit et le temps d'échantillonnage, on peut estimer la quantité de polluant que l'on a dans le courant gazeux.

Les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone et les pourcentages d'oxygène et de dioxyde de carbone seront analysés en continu par un analyseur portatif.

Les résultats obtenus au cours des échantillonnages sont présentés au tableau 3.6 de la page suivante.

### 3.5 Résultats du plan d'expériences

Les données opératoires et les débits de chaque effluent sont présentés en annexes III et IV respectivement.

Le tableau suivant présente les résultats obtenus au cours du plan d'expériences :

**Tableau 3.6 : Matrice d'expériences**

	Tempé- -rature (°C)	Temps de résidence (sec)	Analyses en continu des gaz de cheminée				Échantillon barbotage Phénol		DRE % Phénol	% eau des gaz avant comb.	% eau des gaz après comb.
			%O <sub>2</sub>	%CO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub> ppm	CO ppm	C <sub>in</sub> ppm	C <sub>out</sub> ppm			
1	700	3	11.20	4.12	40	108	15.5	13.4	13.5	43.4	26.6
2	700	5	13.85	4.20	21	87	13.06	10.99	15.8	29.3	15.1
3	800	3	9.40	5.03	44	93	19.6	13.01	33.6	46.1	28.3
4	800	5	11.1	5.54	61	110	18.1	13.8	23.7	46.3	25.4

L'exploitation statistique des résultats se trouve en annexe V.

### 3.6 Profil de température dans la chambre à combustion

Le profil radial de température a été mesuré à deux hauteurs différentes afin d'estimer la température des gaz.

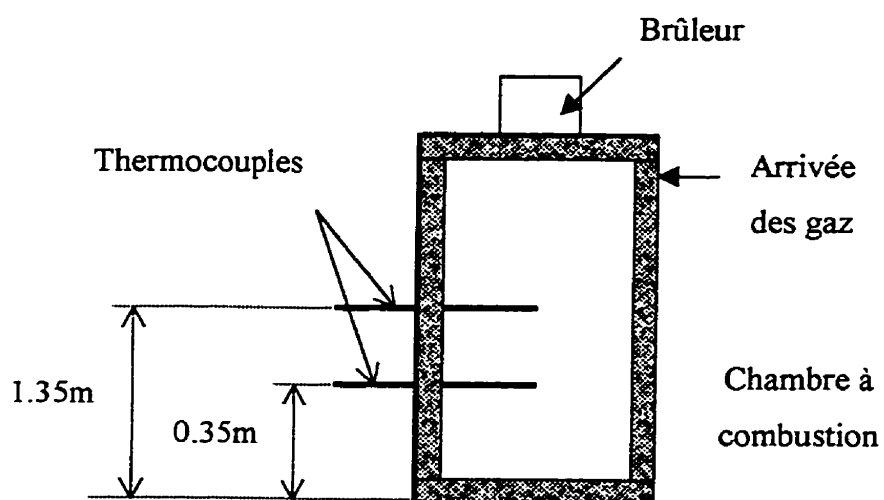
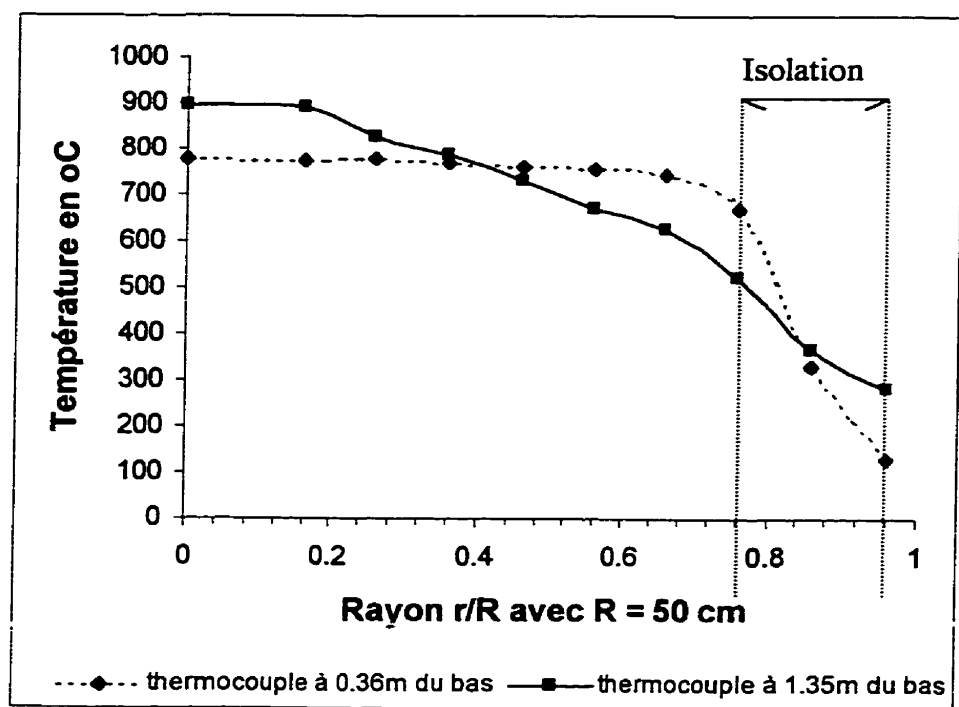
Des corrections de température dues à la radiation (annexe VIII) ont été calculées mais l'écart observé est au maximum de 3%. Étant donné les approximations faites pour les calculs de bilan de masse, on considère que les valeurs mesurées peuvent être admises sans correction.

A leur entrée dans la chambre à combustion, les gaz ont une température d'environ 350°C.

On constate que lorsque les gaz progressent dans la chambre à combustion leur température augmente. Le profil à 1,35 m de hauteur montre que seule la température près de l'axe central atteint la valeur de 750°C mais lorsque l'on s'éloigne du centre la température diminue jusqu'à 400°C sur la paroi interne du réacteur.

Les gaz qui contournent la flamme se réchauffent lentement au cours de leur progression. Initialement à 350°C, à mi-parcours dans la chambre, les gaz ne sont pas encore à la température nécessaire à la destruction du phénol (qui est de 750°C).

Pour le deuxième profil, on constate que la température est beaucoup plus homogène et a une valeur constante de environ 750°C jusqu'à la paroi interne. Finalement les gaz atteignent la température souhaitée près de la sortie de la chambre à combustion mais le temps de résidence à la température de destruction est réduit.



**Figure 3.4 : Profil radial de la température dans la chambre à combustion à deux hauteurs différentes**

### 3.7 Conclusion

Après cette étude, on constate que la chambre à combustion permet d'atteindre une DRE de 33.6% avec un temps de résidence estimé de 3 s dans la chambre à combustion et une température de consigne de 800°C ce qui est loin des valeurs trouvées dans la littérature. De plus, il y a formation de CO au cours de la combustion ce qui laisse supposer une faible efficacité de combustion malgré le fort excès d'oxygène (annexe V, partie 2.3).

L'augmentation du temps de résidence n'a pas eu l'effet souhaité mais l'augmentation de la température a permis d'augmenter sensiblement la DRE.

Le faible DRE peut être due aux faibles concentrations de phénol injecté pour faire les expériences. En effet plus la concentration est faible, plus l'oxydation thermique est difficile et coûteuse (Drohan, 1992).

Il a été remarqué au cours des expérimentations des accumulations de condensats dans plusieurs parties du montage. Le phénol étant soluble dans l'eau, et d'autant plus soluble que la température augmente, des pertes peuvent être engendrées et générées des erreurs dans l'échantillonnage.

Les règlements du Québec sur la qualité de l'air exigent (article 12) que les concentrations de polluants organiques émis à la cheminée d'une installation de combustion soient inférieures à 6.5 kg/j et 1.3 kg/h. Les émissions peuvent excéder les normes prescrites à l'article 12 pourvu qu'il y ait réduction d'au moins 90% des émissions (article 13).

Pour améliorer cette DRE, il faudrait augmenter le mélange des gaz avec l'oxydant. Pour cela on pourrait modifier le mode d'injection des gaz à traiter et/ou ajouter des chicanes.

D'autre part, une étude plus détaillée de la cinétique va nous permettre de comprendre les mécanismes de destruction du phénol afin d'améliorer la DRE.



## Chapitre IV

### Étude de la cinétique globale

### de destruction thermique du phénol

La première partie du projet ayant montré que la destruction thermique du phénol dans le prototype du CTGN n'est pas aussi efficace que ce qui était attendu (en comparaison avec la littérature), on s'est proposé de modifier le design d'injection des gaz dans la chambre à combustion afin d'améliorer le mélange entre les gaz à traiter et l'oxygène du comburant.

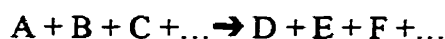
A cet effet, un pilote, d'échelle plus petite, a été construit à l'École Polytechnique.

Une campagne d'échantillonnage du phénol en phase gazeuse a été entreprise afin d'évaluer l'efficacité de ce nouveau montage. En parallèle, une étude de la destruction du phénol en fonction de la quantité d'eau présente dans les gaz a été menée.

#### **4.1 Principe de la modélisation**

La modélisation de la destruction thermique du phénol consiste à déterminer la cinétique globale d'oxydation dans les conditions de combustion.

La vitesse de réaction d'une réaction chimique telle que



s'écrit

$$r = k[A]^p[B]^p[C]^p \dots \quad (4-1)$$

où  $a+b+c$  est l'ordre total de la réaction et  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont les ordres partiels par rapport à chaque réactif et  $k$  est la constante cinétique.

Arrhénius a montré en 1889 que les constantes de vitesse de réaction suivent la loi suivante :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4-2)$$

Mais plus récemment, des mesures ont montré la dépendance non linéaire du facteur préexponentiel par rapport à la température (Espenson, 1981).

$$k = A' T^q \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{où } 0 \leq q \leq 1 \quad (4-3)$$

Cependant cette variation est faible devant l'exponentiel et l'équation (4-2) est admise.  $E_a$  est l'énergie d'activation qui correspond à la barrière énergétique qui doit être atteinte pour la réaction. Le facteur préexponentiel  $A$  représente la probabilité que les espèces chimiques se rencontrent et donnent lieu à une réaction chimique efficace (c'est-à-dire que la quantité d'énergie mise en jeu est supérieure ou égale à  $E_a$ ). Il dépend de la présence d'un catalyseur ou non, des espèces chimiques mises en jeu (réactivité, facteur stérique, etc.) (Fremaux, 1989).

Dans ce projet, on se propose d'étudier l'efficacité de destruction du phénol en fonction de la quantité d'eau présente durant la combustion. Les gaz issus du séchage ont une humidité importante et il peut être intéressant de voir quel est l'effet de cette humidité sur l'efficacité de l'oxydation thermique. En effet, l'eau, source de radicaux libres, peut jouer un rôle prépondérant dans la cinétique de destruction (Martinez et al., 1993).



Dans les réactions de combustion,  $\text{OH}^\bullet$  joue un rôle important. Comme les radicaux ont une grande affinité électronique ils oxydent les composés organiques qui contiennent des hydrogènes. L'oxydation des composés organiques par des radicaux hydroxyles est

suivie par un mécanisme d'attraction d'hydrogène pour former des hydroperoxydes instables. Ceux-ci vont se décomposer en molécules plus petites pour donner les produits de combustion (Li et al., 1991).

Donc la présence d'eau devrait améliorer la destruction du phénol à condition que celle-ci entre en contact avec  $O_2$ .

L'équation globale de destruction du phénol se présente comme suit :

Phénol +  $O_2 \rightarrow$  produits de combustion

$$r_{phenol} = k[phenol]^n [O_2]^p \quad (4-4)$$

Comme l'oxygène est en excès, la variation de concentration de  $O_2$  est négligeable par rapport à celle du phénol ; on dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre, l'équation devient la suivante :

$$r_{phenol} = k_{app}[phenol]^n \quad (4-5)$$

La concentration en eau est en excès par rapport à la concentration de phénol. On supposera que la concentration en eau reste constante au cours des expériences et que la constante cinétique peut s'écrire  $k_{app} = k'[H_2O]^m$ . Donc la vitesse de réaction s'écrira :

$$r_{phenol} = k'[H_2O]^m [phénol]^n \quad (4-6)$$

On suppose que le réacteur étudié est un réacteur de type piston donc la vitesse de réaction s'exprime de la façon suivante (Fogler, 1992):

$$F_{phenol} \frac{dX}{dV} = -r_{phenol}(X, V) \quad (4-7)$$

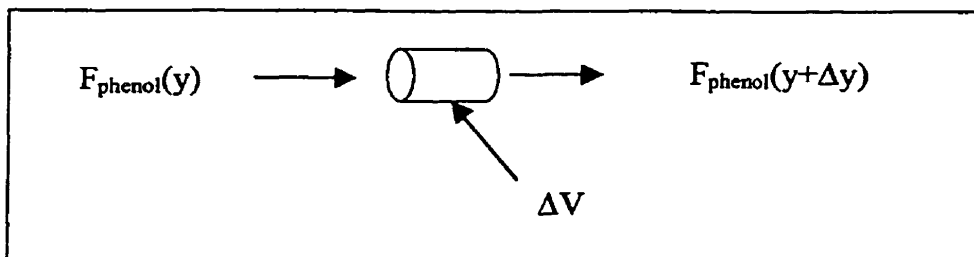


Figure 4.1 : réacteur tubulaire

Où  $X$  est le facteur de conversion tel que  $F_A = F_{A0}(1-X)$ ,  $F$  étant le flux molaire

Alors  $[phenol] = \frac{c_0(1-X)}{1+\varepsilon X} \left( \frac{T_0}{T} \right) \left( \frac{P}{P_0} \right)$  et  $\varepsilon = y_{\infty} \delta$  où  $y_{\infty}$  est la fraction molaire initiale

de phénol et  $\delta$  est la somme des des coefficients stoechiométriques de l'équation de destruction du phénol. En milieu dilué,  $c$  est égale à  $c_0(1-X)$ . De plus, la pression est constante le long de la chambre à combustion donc  $P/P_0=1$ .

$$r_{phenol} = k' c_0^n (1-X)^n \left( \frac{T_0}{T} \right)^n [H_2O]^m \quad (4-8)$$

où  $c_0$  est la concentration initiale en phénol.

Le réacteur n'est pas isotherme le long de son axe central donc la température est fonction de la position axiale dans le réacteur et, donc, du volume du réacteur parcouru par le mélange réactionnel. On détermine la relation qui relie la température en fonction du volume (de la forme  $T=a+bV+cV^2+dV^3+eV^4$ ) et on insérera cette relation dans l'équation.

L'équation (4-7) devient alors

$$F_{phenol} \frac{dX}{dV} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT(V)}\right) \times c_0^n (1-X)^n \left( \frac{T_0}{T(V)} \right)^n [H_2O]^m \quad (4-9)$$

Connaissant le profil de température en fonction du volume (donc de la position), on va pouvoir intégrer l'équation (4-9) par séparation des variables

$$\frac{F_{phenol}}{c_0^n [H_2O]^m} \times \frac{dX}{(1-X)^n} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT(V)}\right) \left( \frac{T_0}{T(V)} \right)^n dV \quad (4-10)$$

Ainsi pour plusieurs concentrations en eau on pourra mesurer la conversion en phénol et établir un profil expérimental.

Afin de déterminer les paramètres du modèle proposé ( $A$ ,  $Ea$ ,  $n$  et  $m$ ) la méthode d'ajustement utilisée est la méthode du simplexe pour un modèle non linéaire (Himmelblau, 1970).

La méthode du simplexe sert à rechercher le minimum ou le maximum d'une fonction dépendant de plusieurs variables indépendantes. Un simplexe est une figure géométrique possédant K dimensions et composée de K+1 points (K : nombre de paramètres à optimiser). Partant d'un simplexe initial (valeurs de départ des paramètres à déterminer), généralement proche de la solution, une série d'étapes vont se succéder : réflexions, contractions, expansions du simplexe jusqu'à ce qu'une valeur satisfaisante de la fonction ( $\Phi$ ) à minimiser soit obtenue.

Cette fonction est la somme des carrés des résidus entre les conversions expérimentales et évaluées par le modèle et elle s'exprime de la façon suivante :

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_j} (X_{ij,exp} - X_{ij,mod})^2 \right] \quad (4-11)$$

n : nombre d'expériences réalisées

$n_i$  : nombre de points expérimentaux pour la  $i^{\text{ème}}$  expérience

$X_{ij,exp}$  :  $j^{\text{ème}}$  conversion expérimentale pour la  $i^{\text{ème}}$  expérience

$X_{ij,mod}$  :  $j^{\text{ème}}$  conversion calculée par le modèle pour la  $i^{\text{ème}}$  expérience

## 4.2 Description du nouveau montage

Afin d'améliorer la destruction thermique du phénol par combustion au gaz naturel, on se propose de modifier le système d'injection des gaz à traiter dans la chambre de combustion.

### 4.2.1 Différents systèmes d'injection des gaz

Comme il a été vu précédemment, le design d'un incinérateur doit permettre un bon mélange du fuel et des effluents gazeux.

Il existe deux types de brûleur qui permettent de réaliser un bon mélange sans éteindre la flamme (Mycock et col., 1995). La principale distinction entre ces deux types de brûleurs est la taille et le nombre de flammes :

- les brûleurs de type « discret » : ils ont une seule flamme dans lequel les gaz à traiter doivent être injectés (cas du CTGN). Il faut, cependant, prendre garde de ne pas souffler la flamme lors de l'injection des gaz.
- les brûleurs de type « distribué » : dans ce cas , il y a un réseau de petites flammes distribuées selon un certain schéma géométrique. Les gaz à traiter sont séparés en plusieurs courants et injectés dans ce réseau de flammes. Dans ce cas une partie des gaz peut être utilisée comme air comburant, donc injectée directement dans la flamme ce qui permet d'avoir un très bon mélange entre l'air et le carburant sur de plus faibles distances que dans le cas des brûleurs discrets. De plus l'oxygène de l'effluent est utilisé, permettant de réduire la quantité d'oxygène auxiliaire, d'augmenter la température et de réduire la consommation de carburant. Cependant la quantité d'oxygène présente dans l'effluent à traiter doit être d'au moins 16% pour empêcher la formation de produits de combustion incomplète. De plus les systèmes de distribution du carburant et des gaz doivent résister à de hautes températures ce qui augmente les coûts de fabrication.

Les gaz issus du séchage du lisier de porc contiennent une quantité d'humidité non négligeable, leur teneur en oxygène est diminuée (et peut ne pas suffire à la combustion), ce qui ne permet pas l'utilisation d'un brûleur de type distribué.

Au cours de l'étude précédente, nous avons vu que les gaz injectés tangentiellement n'entrent probablement pas en contact direct avec la flamme et ne sont donc jamais portés à la température estimée pour une bonne destruction des molécules organiques. Le nouveau système d'injection des gaz consiste en un anneau percé de dix trous orientés à 45° par rapport à l'horizontale de telle sorte que les gaz entrent en contact

direct avec la flamme. La flamme du brûleur est alors propagée sur l'axe de cet anneau (figure 4.2).

Afin de réaliser cette étude, une unité pilote a été réalisée à l'École Polytechnique (cf. figure 4.3). Les plans de la chambre à combustion se trouvent en annexe VI.

D'échelle plus petite que l'unité précédente (figure 3.1), cette unité nous laisse plus de souplesse pour faire varier les paramètres de combustion et la concentration en eau.

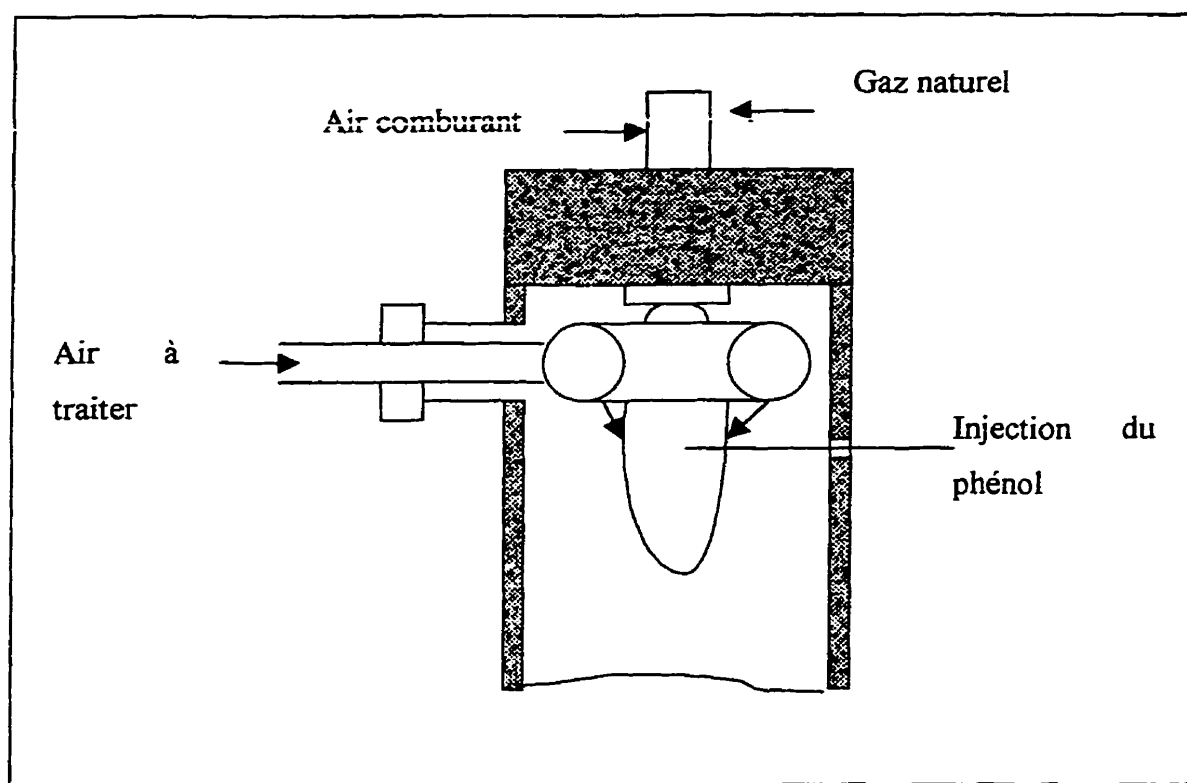


Figure 4.2 : schéma de l'alimentation des gaz

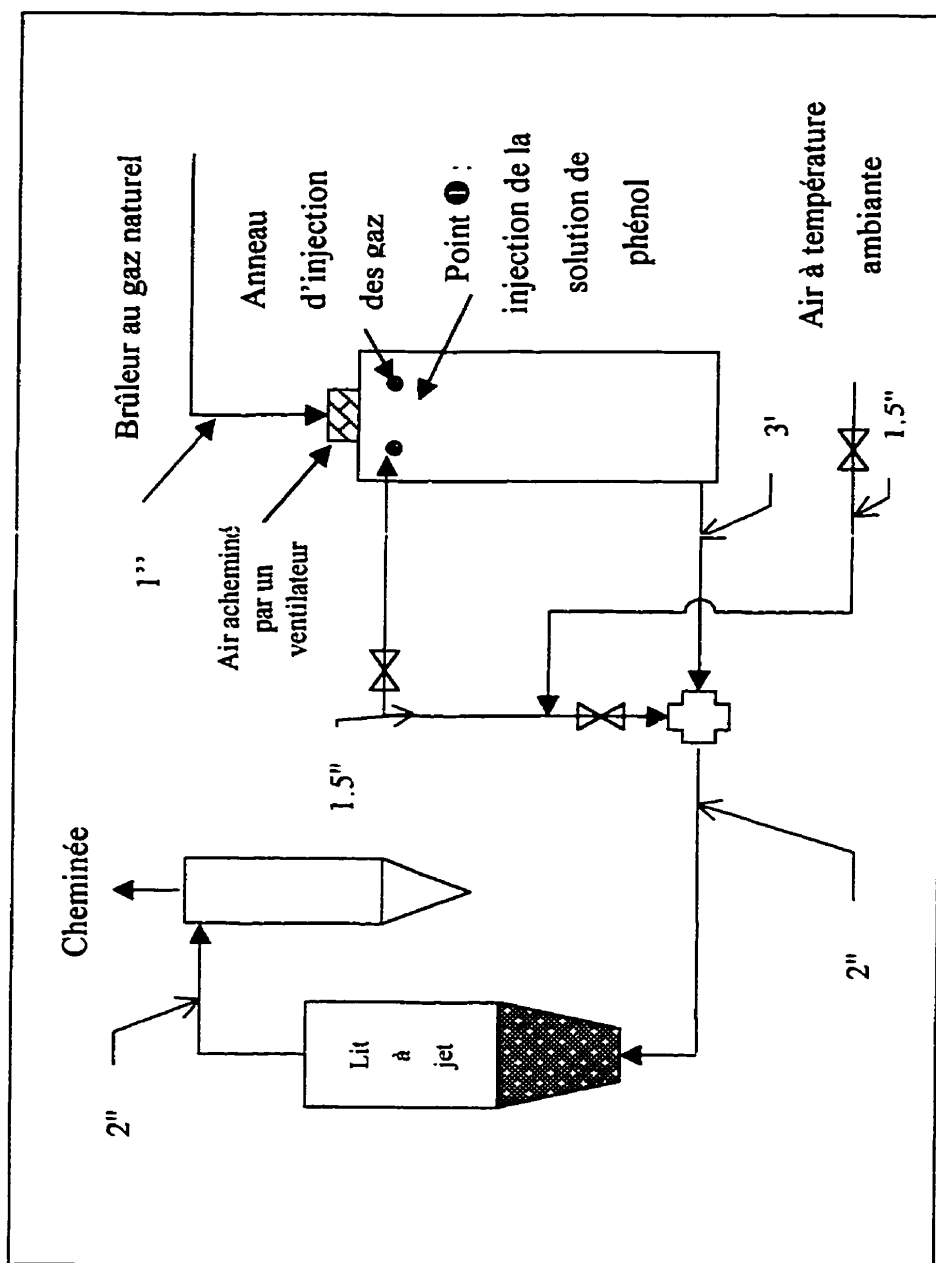


Figure 4.3 : Schéma du pilote de l'école polytechnique



#### 4.2.2 Observations générales

La puissance du ventilateur qui permet l'alimentation de l'air comburant au brûleur impose une limite de fonctionnement par rapport au débit total des gaz de combustion. En effet si le débit devient trop important dans la chambre à combustion, une légère surpression se crée dans le réacteur. Elle a été mesurée et on observe une valeur limite de l'ordre de 1.1 atm. Cependant le ventilateur n'a pas la puissance nécessaire pour la contrer et l'air comburant ne peut plus être alimenté. Alors, la flamme s'éteint. La limite observée est pour un débit d'environ 50 kg/h de gaz dans la chambre.

Pour éviter les pertes de solution de phénol dans la tuyauterie, il a été décidé d'injecter la solution directement dans la flamme (schéma 4.2 et annexe VI). La solution est alors injectée sous forme liquide et une partie de la chaleur disponible sera consommée pour son évaporation.

#### 4.2.3 Montage utilisé

Le schéma global du montage se trouve à la figure 4.3.

Suite aux remarques précisées plus haut, voici le fonctionnement global de l'installation pour la réalisation de l'étude.

Une solution de phénol de concentration connue est alimentée par une pompe péristaltique (cf. annexe VII pour la calibration) à débit connu au point ❶ de façon à avoir une concentration initiale d'environ 800 ppm dans les gaz à traiter et une quantité d'eau connue dans les gaz de combustion (qui varie de 10 à 50% en masse). Un débit d'air « limite » (c'est-à-dire pour lequel la flamme reste stable, environ 40kg/h) est injecté dans l'anneau.

Le débit de gaz naturel et d'air comburant sont régulés grâce à une température de consigne de 700°C dans la chambre à combustion. Le débit de gaz naturel est mesuré

grâce à un compteur à gaz. Un scanner UV permet d'assurer une bonne sécurité par détection de la flamme. En cas d'extinction de la flamme, les alimentations de gaz naturel et d'air sont aussitôt arrêtés.

Après combustion, les gaz sont envoyés dans le lit à jet. On diminue, ainsi leur température avant de les envoyer à la cheminée.

#### **4.2.4 Mesures des températures**

Les températures sont mesurées tout au long de la chambre à combustion aux mêmes hauteurs que les prises d'échantillons (cf. annexe VI). Elles sont enregistrées grâce à un logiciel d'acquisition de données.

Cependant, les températures mesurées doivent être corrigées car, les températures étant élevées, le rayonnement n'est pas négligeable. Les températures sont, alors, surestimées par rapport à leur valeur réelle. Cette erreur peut avoir une influence non négligeable sur la détermination de la cinétique.

Les hypothèses de calculs sont présentées en annexe VIII.

Par exemple dans l'expérience 1, pour une valeur lue de 899°C on calcule une valeur réelle de 817°C, ce qui donne un écart relatif de 7%.

#### **4.2.5 Échantillonnage et analyse des gaz**

La méthode d'échantillonnage des gaz a été modifiée par rapport à précédemment pour éviter les pertes de phénol dans d'éventuels condensats.

Les gaz de combustion sont échantillonnés dans 20 ml d'eau pendant 10 minutes à l'aide d'une pompe de type "Pulse Pump" Aerovironment Inc. dont le débit fixe est de 1

l/min. Pour chaque échantillon le débit de la pompe est mesuré grâce à un débitmètre à mercure.

Pour cet échantillonnage, un tube en acier inoxydable de 5 mm de diamètre est inséré à plusieurs endroits du montage (points de A à H dans l'annexe VI).

La ligne d'échantillonnage devra être courte pour éviter la condensation des gaz dans cette dernière et les pertes de phénol. La vapeur contenue dans les gaz se condensera dans la solution aqueuse que l'on refroidit avec un bain de glace.

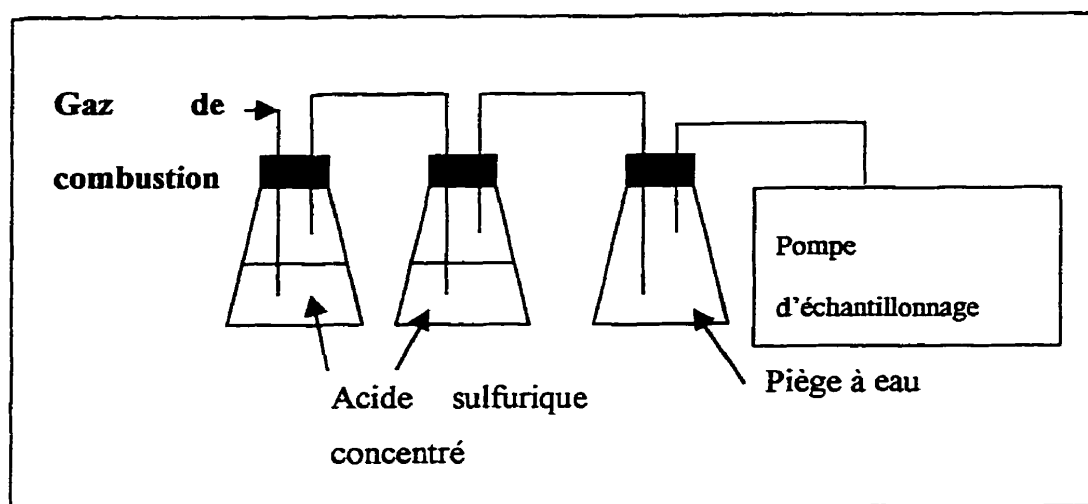
Le phénol étant plus soluble en phase organique à pH acide, on procédera à une acidification de la solution (pH=1,5 avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.4 M) et on fera deux extractions successives avec 2×20ml de dichlorométhane. Cette solution organique sera asséchée sur du sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Cette phase sera analysée par GC/MS.

Cette méthode d'échantillonnage et d'analyse a été reprise de travaux effectués par Sylvestre (1991).

#### **4.2.6 Mesure de l'humidité**

L'humidité présente dans les gaz de combustion sera mesurée grâce à un train d'échantillonnage comprenant deux erlenmeyers en série, un piège à eau et une pompe d'échantillonnage.

Les gaz barboteront dans de l'acide sulfurique et l'humidité contenue dans les gaz réagira avec l'acide. La quantité d'eau ainsi prélevée sera mesurée par pesée.



**Figure 4.4 : train d'échantillonnage pour la mesure de l'humidité**

### **4.3 Résultats expérimentaux**

#### **4.3.1 Conditions opératoires**

On injecte des solutions de phénol à différents débits et différentes concentrations afin de faire varier le taux d'humidité des gaz mais pas leur concentration en phénol.

On mesure le débit de gaz naturel que l'on suppose essentiellement formé de méthane. Connaissant ce débit on peut en déduire la quantité d'eau formée par combustion. Connaissant la quantité d'eau injectée et celle formée par combustion, par bilan, on pourra déduire les valeurs de tous les effluents.

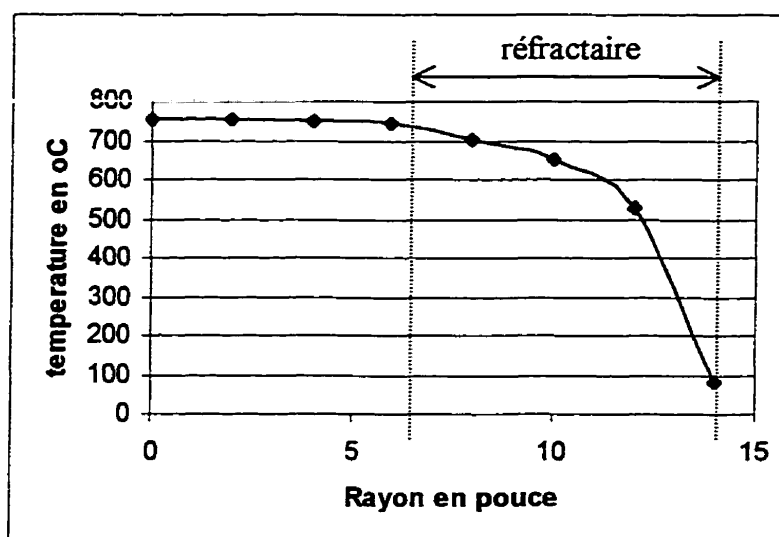
Voici les conditions opératoires obtenues pour les différentes expériences :

**Tableau 4.1 : conditions opératoires des différentes expériences**

<b>Expérience</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<i>Température d'opération (°C)</i>	700	700	700	700	700
<i>Débit de méthane (m<sup>3</sup>/mn)</i>	0.02	0.022	0.026	0.028	0.025
<i>Débit de la solution de phénol (ml/mn)</i>	50	100	200	300	100
<i>Concentration de la solution en phénol (g/l)</i>	13	6.5	3.75	1.75	13
<i>Débit des gaz de combustion (g/mn)</i>	878	791	952	682	594
<i>Concentration initiale des gaz en phénol (ppm)</i>	740	822	788	770	2200
<i>Humidité mesurée (kg eau/kg air humide)</i>	9	16	25	50	23
<i>EXCÈS D'OXYGÈNE % (m<sup>3</sup> de O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> air humide)</i>	16	10.5	8	6.9	5.3
<i>F<sub>phénol</sub> (flux molaire mol/s)</i>	1.16 10 <sup>-4</sup>	1.16 10 <sup>-4</sup>	1.33 10 <sup>-4</sup>	9.29 10 <sup>-5</sup>	2.3 10 <sup>-4</sup>
<i>C<sub>phenol</sub> (concentration dans les gaz mol/l à 750°C)</i>	2.6 10 <sup>-6</sup>	2.8 10 <sup>-6</sup>	2.8 10 <sup>-6</sup>	2.2 10 <sup>-6</sup>	7.06 10 <sup>-6</sup>
<i>[H<sub>2</sub>O] (concentration en eau mol/l à 750°C)</i>	1.63 10 <sup>-3</sup>	2.71 10 <sup>-3</sup>	4.64 10 <sup>-3</sup>	7.34 10 <sup>-3</sup>	3.89 10 <sup>-3</sup>

### 4.3.2 Profil radial de températures

Le profil radial de la température a été mesuré à différentes positions et on observe que la température reste uniforme sur le rayon. L'isolation de la chambre à combustion permet une bonne uniformité des températures radiales.



**Figure 4.5 : profil radial de la température mesurée dans la chambre à combustion mesurée au point E**

Le point E se trouve à la mi-hauteur de la chambre à combustion. À ce niveau les températures sont relativement uniformes de façon radiale et axiale.

### 4.3.3 Profil axial de températures

Par mesure des températures tout au long de la chambre on peut établir un profil de température en fonction du volume parcouru par le mélange réactionnel par régression pour un polynôme d'ordre 4.

Les courbes sont présentées en annexe IX et les équations obtenues y sont répertoriées. Ce sont ces dernières qui vont être utilisées pour la méthode d'ajustement des paramètres.

On constate que les températures sont relativement homogènes dans la chambre à combustion si on ne tient pas compte des températures extrêmes (au point A et au point H).

Cependant l'expérience 4 révèle des températures plus faibles que pour les autres expériences. La concentration d'eau injectée sous forme liquide étant plus importante, une partie de l'énergie sert à vaporiser la solution. Le brûleur n'a pas une puissance suffisante pour évaporer cette eau et maintenir la température de consigne.

### 4.3.4 Conversions

Par échantillonnage du phénol aux différents points, on peut connaître la conversion obtenue à différentes hauteurs dans la chambre à combustion donc à différents temps de séjour.

Les résultats sont présentés à l'annexe X.

D'une façon générale, on constate que les conversions sont élevées même pour un faible temps de séjour. Certains échantillons ont été pris en duplicata et on remarque que l'on a un écart, parfois, de 30% entre les échantillons. Cet écart peut provenir d'erreurs au cours de l'échantillonnage ou de l'extraction du phénol.

Pour l'expérience 3 (25% d'humidité), nous n'avons pas détecté de phénol, soit que nous étions en dessous de la limite de détection, soit que la destruction a été totale dès le début. La quantité d'eau injectée permettrait une destruction totale par apport de radicaux libres.

Pour l'expérience 4, on constate que la destruction est moins bonne malgré un taux d'humidité plus élevée. En effet, l'eau est injectée sous forme liquide, il y a donc une partie de l'énergie de combustion qui est utilisée pour l'évaporation de la solution. La réaction s'est donc faite à une température moins élevée que précédemment. Malgré tout la destruction est restée relativement bonne puisque l'on atteint des conversions de 99%.

Au cours de l'expérience 5, une concentration de phénol plus importante a été injectée (2200 ppm dans les gaz) mais la destruction a également été très bonne (99%).

Par ailleurs, on remarque que l'échantillon H contient des concentrations plus élevées que les autres échantillons. Le point H est placé légèrement plus bas que la sortie des gaz de combustion (cf. annexe VI) et se trouve en fait dans une zone «morte» de la chambre à combustion. On ne tiendra pas compte de ce point pour déterminer les paramètres du modèle.

La réaction de destruction du phénol est donc relativement rapide aux conditions de températures et de débit.

La destruction se fait principalement pour un temps de séjour inférieur à 0.3 s (pour un volume de 12.8 litres) et une température supérieure à 850°C.

#### **4.4 Résultats de la modélisation**

Pour estimer les paramètres  $A$ ,  $E_a$ ,  $n$  et  $m$  du modèle cinétique, quelques points «apparemment» (comme le point H) aberrants ont été supprimés afin de minimiser



l'erreur. Le programme du simplexe (annexe XI) a été utilisé pour les trois premiers points de chaque expérience (1,2,4 et 5) afin de ne pas biaiser davantage les résultats. On trouve une fonction  $\Phi$  minimale égale à 0.00675 pour les valeurs des paramètres suivantes :  $A=7675$ ,  $E_a=32879$ ,  $n=0.97$  et  $m=2.08$ .

On admet alors que les paramètres sont les suivants :

$$A = 7500 \text{ l}^2/\text{mol}^2.\text{s}$$

$$E_a = 33 \text{ kJ/mol}$$

$$n=1$$

$$m=2$$

pour le modèle

$$r_{phenol} = A \exp\left(\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273}\right)\right) [phenol] [H_2O]^n \quad (4-12)$$

Un changement de variables a été réalisé afin de supprimer l'interaction des paramètres  $A$  et  $E_a$  (Himmelblau, 1970).

Les résultats des expériences et de la modélisation sont présentés aux figures 4.6, 4.7, 4.8 et 4.9. Ces figures permettent de comparer les résultats expérimentaux et les résultats du modèle.

Si on reprend le programme du simplexe pour chaque expérience individuellement à partir du même simplexe de départ on obtient les variations des paramètres :

$$\begin{array}{ccccccc} 6472 & < & A & < & 7963 \text{ l}^2/\text{mol}^2.\text{s} \\ 20548 & < & E_a & < & 40369 \text{ J/mol} \\ 0.96 & < & n & < & 0.975 \\ 1.65 & < & m & < & 2.1 \end{array}$$

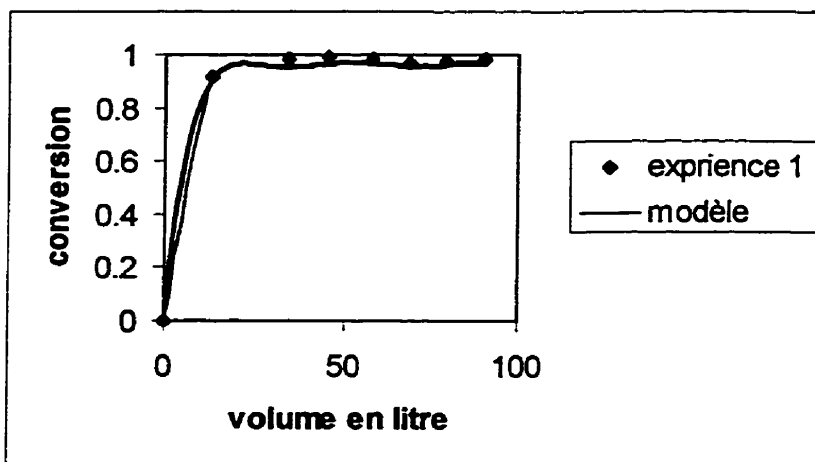
Toutefois pour améliorer la précision de ces paramètres, il faudrait faire des mesures pour des temps de séjour plus faibles. En effet, le nombre de points utilisés ne donne pas une très grande sensibilité des paramètres mais plutôt un ordre de grandeur.

On constate que l'ordre 1 par rapport au phénol est en accord avec la littérature. En effet, O'reilley (1997 ) et Tessitore et col. (1990) ont déterminé que la destruction thermique des polluants organiques est d'ordre 1 par rapport au polluant.

De plus, l'ordre 2 par rapport à l'eau montre que l'eau a un effet activateur sur la destruction thermique. Cet effet est probablement dû à son apport important de radicaux libres dans la flamme. On initie, ainsi, plus facilement le mécanisme de réaction en chaîne comme expliqué dans la partie 2.3.2.

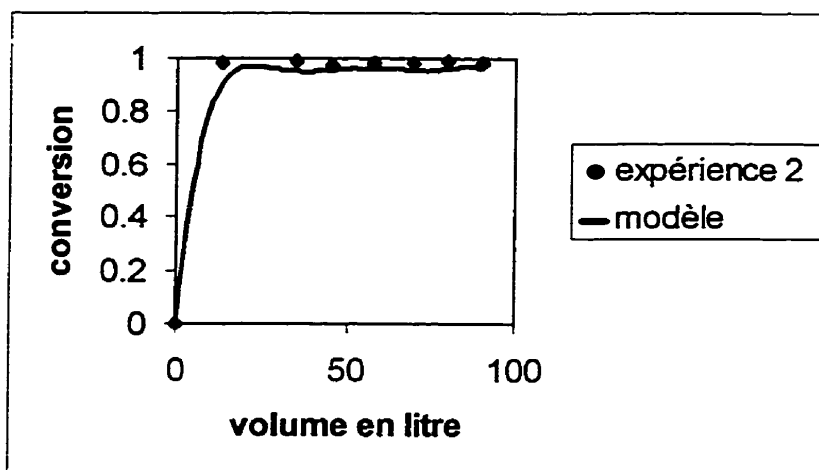
L'ordre global de 3 est un ordre élevé et il ne peut s'expliquer comme résultant de l'action simultanée de plus de deux entités chimiques ; car la rencontre de trois espèces réactives différentes, provoquant une transformation au même endroit et au même moment, est un événement statistique très improbable (Frémaux, 1989). Il s'agit alors de réactions dont le mécanisme est complexe (mécanisme de réactions en chaîne).

En comparant avec les modèles déjà proposés dans la littérature (annexe V), on constate que les conversions obtenues ici sont relativement élevées pour des faibles temps de séjour. En effet, les deux modèles prédisent des conversions de 99% pour des temps de séjour de 1s pour des températures de 750°C (Baillod et col., 1969 ; Lee et col., 1982). Cependant dans ces modèles, le facteur humidité n'a pas été pris en compte et si l'eau a effectivement un effet activateur alors les temps de séjour peuvent être diminués pour atteindre la même conversion.



Débit des gaz = 878 g/mn à 740 ppm de phénol initial et 9 % en eau

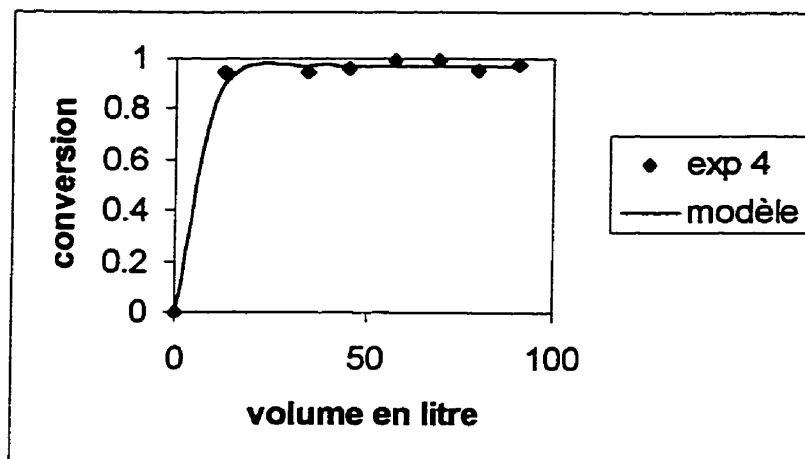
**Figure 4.6 : comparaison du modèle avec les résultats de l'expérience 1**



Débit des gaz = 791 g/mn à 822 ppm de phénol initial et 16 % en eau

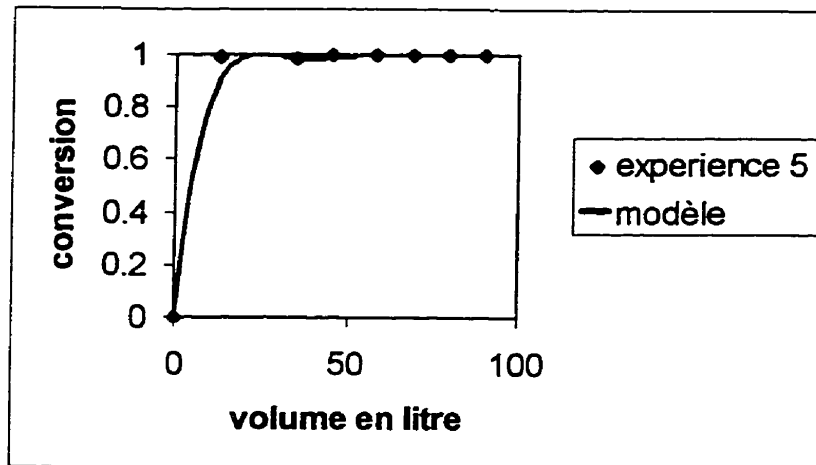
**Figure 4.7 : comparaison du modèle avec les résultats de l'expérience 2**

Les conversions de l'expérience 3 sont égales à 100%, le graphe ne sera donc pas présenté.



Débit des gaz = 682 g/mn à 770 ppm de phénol initial et 50 % en eau

**Figure 4.8 : comparaison du modèle avec les résultats de l'expérience 4**



Débit des gaz = 594 g/mn à 2200 ppm de phénol initial et 23% en eau

**Figure 4.9 : comparaison du modèle avec les résultats de l'expérience 5**

#### 4.5 Conclusion

Un modèle cinétique a été mis au point grâce aux expériences menées sur le nouveau pilote.

Les conversions sont très bonnes (99%) pour des temps de séjour faibles mais il faudrait vérifier que le phénol ne s'adsorbe pas sur le réfractaire. Les prélèvements seraient alors sous-estimés et les conversions faussées. Il faudrait, par ailleurs, valider le modèle pour un temps de séjour inférieur à 0.3 s. Pour cela il faudrait augmenter les débits des gaz dans la chambre à combustion. Le design devra alors être modifié pour y parvenir (mettre un ventilateur plus puissant ou modifier la sortie des gaz pour supprimer la surpression qui se crée dans la chambre à combustion).

De plus, il faudrait déterminer la limite du rapport  $[H_2O]/[O_2]$  pour laquelle les conditions de combustion restent stables. En effet si ce ratio devient trop grand, la quantité d'oxygène ne permettra plus une bonne combustion pour maintenir des températures adéquates et donner des produits de combustion complète.

## Conclusion

Ce projet de maîtrise avait pour but d'optimiser les paramètres de combustion lors de la destruction thermique des polluants issus du séchage du lisier de porc.

Cette étude s'est déroulée en deux parties distinctes.

La première partie a été réalisée grâce au prototype du CTGN pour le séchage du lisier de porc en lit à jet et la destruction thermique des polluants par combustion au gaz naturel. Un plan d'expériences nous a permis de montrer que la destruction des polluants n'est pas optimale avec le design qui a été utilisé.

Un nouveau design d'injection des gaz a été proposé, pour la construction d'une unité pilote à l'École Polytechnique, afin d'augmenter l'efficacité de destruction par amélioration du mélange des gaz et du carburant.

La deuxième partie de ce projet a été faite à partir de cette nouvelle unité. Ce montage a permis de tester le nouveau design et de mettre au point une cinétique de destruction du phénol en phase gazeuse.

On a constaté que la destruction thermique du phénol est très bonne ( $DRE > 99\%$ ). De plus, il a été mis en évidence un effet activateur de l'eau et un ordre 1 par rapport au phénol.

Cependant certains problèmes de fonctionnement ont été rencontrés et une amélioration du design doit être envisagée pour supprimer les problèmes de stabilité de flamme.

Le modèle mis au point montre certaines limitations car la destruction thermique étant très rapide, il reste à étudier l'effet de la température et essayer de la diminuer pour abaisser la consommation de gaz naturel. Il faudrait, de plus, valider le modèle pour de faibles temps de séjour et déterminer la limite de la concentration en eau que l'on peut injecter.

## Bibliographie

- ARRHÉNIUS, S., (1889) "Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren", Z. Phys. Chem., 4 : 226.
- BAILLOD, C.R., FAITH, B.M., MASL, O. (1982) "Fate of Specific Pollutants During Wet Oxidation and Ozonation", Environ. Prog., 1(3) :217.
- BERNES, S. et JENSEN, J.R. (1991) Method and a System for Drying Sludge, Canadian patent 2085583.
- CHEREMISINOFF, P.N., et YOUNG, R.A., (1977) Air Pollution Control and Design Handbook-Part 1, Marcel Dekker Inc., USA.
- CORBEIL, M. (1996) "Bas Saint Laurent : les porcs se multiplient dans la controverse", Le Soleil, 9 février, A5
- DEAN, J.A. (1992) Lange's Handbook of Chemistry 14<sup>th</sup> Edition, Mc Graw Hill Inc., York.
- DE SOETE, G., FEUGIER, A. (1976) Aspects physiques et chimiques de la combustion, Editions technip, Paris.
- DONLEY E. et LEWANDOWSKI D. (1996), « Optimized Design and Operating Parameters for Minimizing Emissions during VOC Thermal Oxidation », Metal Finishing, 94(11) : 52-58.
- DROHAN, D., (1992) « Different Routes to VOC Control », Pollution Engineering, 15 septembre : 30-33.
- DUESO, N. (1994) "Volatile Organic Compounds Treatment Techniques", Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries, Elsevier Science B.V., 263-276.
- EDWARDS, J.B., (1974) « Premixed Flames », Combustion-Formation and Emission of Trace Species, Ann arbor science publishers Inc., USA.
- EMANUEL, N., KORRE, D. (1974), Cinétique chimique, Editions Mir, Moscou.

- ESPENSON, J.H. (1981) "Reaction Energetics and Chemical Kinetics", Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms, USA, 116.
- FOGLER, H.S. (1992) Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, USA.
- FREMAUX, B., (1989) Elements de cinétique et de catalyse, Lavoisier, Paris.
- GAY, R. (1997) "In Search of the Best Control for Volatile Organics" Environmental Technology, May-June 1997 : 48-55.
- GLORISO, J.D. (1986) Sludge Treatment Process, Canadian patent 1325294 ; US patent 924630.
- HUTTLIN, H. (1991) Fluidized Bed Apparatus in Particular for Granulation of Pulverulent Substance, Canadian patent 2000299.
- KANTARDJIEFF, A. (1998) "Hog Manure Management", [www.cetac-west.ca](http://www.cetac-west.ca)
- KATARI, S.V., VATAVUK, W.M., WEHE, A.H., (1987) « Incineration Techniques for Control of Volatile Organic Compound Emissions », Control Technology, 37 : 1 : 91-99.
- KLOBUCAR, J.M. (1995) "Choose the Best Heat Recovery Method for Thermal Oxidizers", Chemical Engineering Process, April 1995 : 57-63.
- KOLACZKOWSKI, S.T., BELTRAN, F.J", McLURGH, D.B., RIVAS, F.J. (1997) "Wet Air Oxidation of Phenol : Factors that may influence Global Kinetics", Process Safety and Environmental Protection : Transaction of the Institution of Chemical Engineers, B 75 (4) : 257-265.
- LAMMERS\_HELPERS (1997)
- LEE, K.C., MORGAN, N., HANSEN, J.L., WHIPPLE, G.M., (1982), « Revised Model for the Prediction of the Time-Temperature requirements for Thermal Destruction of Dilute Organic Vapors and Its Usage for the Prediction Compound Destructability », Presentation at the 75<sup>th</sup> Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, New Orleans, Louisiana, June 20-25.
- LI, L., CHEN, P., GLOYNA, E.F. (1991) « Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds », AIChE Journal, 37(11) : 1687-1697.



- MACCHI, A. (1997) « Étude de l'optimisation énergétique d'un procédé de séchage de boues agricoles en lit à jet », Rapport de Maîtrise ès Sciences Appliquées, École polytechnique de Montréal, département de génie chimique.
- MARKOWSKY, A. (1992) "Drying Characteristics in a Jet-Spouted Bed Dryer", Can. J. Chem. Eng., 61, 377-381.
- MARKOWSKY, A. et KAMINSKI, W. (1983) "Hydrodynamic Characteristics of Jet-Spouted Beds", Can. J. Chem. Eng., 70 : 938-944.
- MARTINEZ, AL., GEIGER, C., CLAUSEN, C.A., COOPER, C.D. (1993) « Using hydrogen peroxide or ozone to enhance the incineration of volatile organic vapors », Proceedings of the Gulf Coast Hazardous Substance, 13(5-7) : 521.
- MASTERS, K. (1982) Spray Drying Handbook, 4<sup>th</sup> Edition, Longman Scientific and Technical, New York.
- MATHUR, K.B. et GISHLER, P.E. (1955) "A Technique for Contacting Gases with Coarse Solid Particules", AIChEJ, 1 : 157-164.
- MOORE, J.W. et PEARSON, R.G., (1981) Kinetics and Mechanism, 3<sup>rd</sup> Edition, USA.
- MUJUMDAR, A.S. (1987) Handbook of Industrial Drying, 1<sup>st</sup> edition, Marcel Dekker Inc., New York.
- MYCOCK, J.C., MCKENNA, J.D., THEODORE, L., (1995) « Combustion Systems », Handbook of Air Pollution Control Engineering and Technology, Lewis Publishers, USA.
- NADEAU, J.B., (1996), "Maudits cochons", l'Actualité, 1<sup>er</sup> décembre 1996 : 42-52.
- NEWHALL, H.K. (1969) « Kineticsof Engine. Generated Nitrogen Oxides and Carbon Monoxide » Proceeding Twelfth Symposium on Combustion, Potiers, France, 603.
- NIRO, P., (1997) "Reduction de 95% de la charge polluante et des odeurs du lisier de porc", Envirotech, octobre-novembre, 17.
- O'REILLY, A. (1997), « Estimation of Residence Time in VOC Incineration », Process Safety and Environmental, B75(1) : 33-42

- PENNINGTON R.L. (1996), « options for controlling hazardous air pollutants », Environmental Technology, 6(6) : 18-22.
- PERRY, J.H., (1941), Chemical Engineers Handbook, The maple press company, York.
- ROFER, C.K., STREIT, G.E., (1989) « Oxidation of hydrocarbons and oxygenates in supercritical water », Phase II Final Report, Los Alamos National Laboratory, LA-11700-MS, DOE/HWP-90.
- SIMARD, A.M., (1997) "Cinq questions sur le porc", Québec Science, 53-55.
- STRAITZ, J.F. (1995) "Use Incineration to Destroy Toxic Gases Safely", Pollution Engineering, 22(3) : 58-68.
- SYLVESTRE, P. (1991) 'Sols contaminés au PCP et à la créosote : caractérisation et potentiel de traitement », Maîtrise ès Sciences Appliquées, département de génie chimique, École Polytechnique de Montréal.
- TESSITORE J.L., PINION J.G., DeCRESIE E. (1990), « Thermal destruction of organic air toxics », pollution Engineering, 22(3) : 58-68.
- VAN DEN, V., (1996) « Des nouveaux procédés pour piéger les mauvaises odeurs », L'Usine Nouvelle, 2569 : 80-81.
- VAN DEN, V., (1997) « Déchets agricoles : les procédés de traitement fleurissent », L'Usine Nouvelle, 2584.
- VARVAT, P. (1991) Method and Apparatus for Dehydrating Particulate Materiel, Canadian patent 2108714.
- WARNATZ, J. MAAS, U., DIBBLE, R.W., (1996) "Formation of Nitric Oxides", Combustion : Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollution Formation, Germany, 219-236.

## **ANNEXES**

**ANNEXE I :****Données opératoires du séchage du lisier de porc : essai préliminaire**

Les données se rapportent au schéma 3.1

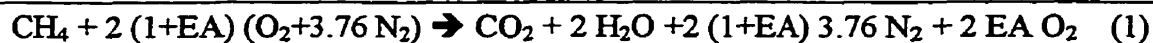
To (°C)	926
T1 (°C)	790
T2 (°C)	395
T3 (°C)	284
T5 (°C)	238
T6 (°C)	93
T7 (°C)	93
T8 (°C)	129
T9 (°C)	114
T10 (°C)	127
T11 (°C)	124
T12 (°C)	347
T13 (°C)	662
T14 (°C)	141
T15 (°C)	276
PT20	10.5
PDT21	0.075
PDT22	10.5
PDT23	2.5
Puissance (Btu/h)	780358
Débit de lisier (l/h)	179.5

## ANNEXE II : Listing du programme des bilans de masse

On calcule le débit de gaz naturel à partir de la puissance acquise sur ordinateur

$$W_{GN} \cong \frac{\text{puissance}}{PCI} \cong \frac{780358 \text{ Btu} / \text{h} * 1055.6 \text{ J} / \text{Btu}}{47664000 \text{ J} / \text{kg}} \cong 17.3 \text{ kg} / \text{h} \cong 25.4 \text{ m}^3 / \text{h}$$

L'excès d'air est calculé à partir de l'équation bilan de réaction du gaz naturel avec l'oxygène



$$\% \text{O}_2 = \frac{2EA}{1 + 2(1 + EA)3.76 + 2EA}$$

Le pourcentage de  $\text{O}_2$  est mesuré par l'analyseur (ici = 10.8 %) donc  $EA=0.946$ .

### Première méthode de calcul de la composition des gaz à la cheminée

D'après l'équation (1)  $W_{\text{O}_2} = W_{GN} * 2(1+EA) = 25.4 * 2(1+0.946) = 98.8 \text{ m}^3/\text{h}$

Donc  $W_{\text{air}} = 98.8 / 0.21 = 470.9 \text{ m}^3/\text{h} = 555.7 \text{ kg/h}$

$$W_{\text{flue gaz}} = W_{\text{air}} + W_{\text{eau/tisier}} + W_{GN} = 745.3 \text{ kg/h}$$

### Deuxième méthode de calcul

$$W_{\text{CO}_2} = W_{GN} = 25.4 \text{ m}^3/\text{h} = 47.2 \text{ kg/h}$$

$$W_{\text{H}_2\text{O}/\text{Comb}} = 2 * W_{GN} = 50.8 \text{ m}^3/\text{h} = 38.6 \text{ kg/h}$$

$$W_{N_2} = 2(1+EA)3.76 \cdot W_{GN} = 371.7 \text{ m}^3/\text{h} = 438.6 \text{ kg/h}$$

$$\begin{aligned} W_{\text{flue gaz}} &= W_{CO_2} + W_{H_2O/Comb} + W_{O_2} + W_{N_2} + W_{H_2O/lisier} \\ &= 42.7 + 38.6 + 133.4 + 438.6 + (179.5 \cdot 0.96) \\ &= 830 \text{ kg/h} \end{aligned}$$

La composition massique des gaz de cheminée est calculée en faisant le rapport du débit du composé sur le débit total :

$$x_{CO_2} = 5.7\%$$

$$x_{H_2O} = 25.1\%$$

$$x_{O_2} = 16.1\%$$

$$x_{N_2} = 53\%$$

Et la masse volumique calculée à partir de l'équation des gaz parfaits à 1 atm et la température des gaz à la cheminée ( $T_{15}$ ) est de  $0.6 \text{ kg/m}^3$

Le débit de séchage est alors calculé à partir de la calibration de l'orifice ( $Q = 1316(dP \cdot \rho)^{1/2}$ ) et en supposant pour initier le calcul que la composition des gaz est la même que celle des gaz de cheminée.

$$W_{\text{séchage}} = 1316 \cdot (2 \cdot 0.6)^{1/2} = 1441 \text{ kg/h}$$

Un bilan de masse et d'énergie autour de la chambre de prémélange nous permet de connaître les autres débits

$$W_{\text{séchage}} = W_{\text{chaud}} + W_{\text{recir}}$$

Les chaleurs spécifiques sont considérées constantes et la température de référence est prise égale à  $0^\circ\text{C}$  donc

$$W_{\text{séchage}} T_2 = W_{\text{chaud}} T_1 + W_{\text{recir}} T_{10}$$

$$\text{Soit } W_{\text{recir}} = W_{\text{séchage}} (T_2 - T_1) / (T_{10} - T_2) = 582.5 \text{ kg/h}$$

Et  $W_{\text{chaud}} = W_{\text{séchage}} - W_{\text{recir}} = 858,5 \text{ kg/h}$

Un bilan en eau autour du lit à jet nous permet de calculer les humidités des différents effluents

$$X_{\text{H}_2\text{O}} W_{\text{séchage}} = x_{\text{H}_2\text{O}} W_{\text{chaud}} + Y_{\text{H}_2\text{O}} W_{\text{recir}} = Y_{\text{H}_2\text{O}} (W_{\text{séchage}} + W_{\text{H}_2\text{O}/\text{lisier}}) - W_{\text{H}_2\text{O}/\text{lisier}}$$

On calcule les humidités puis on recalcule la masse volumique des gaz avec leur nouvelle composition par l'équation des gaz parfaits à 1 atm et à la température  $T_3$  à l'entrée du lit.

A partir de ces compositions on calcule les nouveaux débits et les nouvelles humidités jusqu'à ce que le bilan boucle.

On trouve finalement :

$$W_{\text{séchage}} = 1255 \text{ kg/h avec une humidité de } 40.8\%$$

$$W_{\text{recircu}} = 748 \text{ kg/h avec une humidité de } 48.2\%$$

$$W_{\text{chaud}} = 507 \text{ kg/h avec une humidité de } 25.1\%$$

# **LISTING DU PROGRAMME DE CALCUL**

```

// CTGNDlg.cpp : implementation file
//

#include "stdafx.h"
#include "CTGN.h"
#include "CTGNDlg.h"
#include "math.h"

#ifdef _DEBUG
#define new DEBUG_NEW
#undef THIS_FILE
static char THIS_FILE[] = __FILE__;
#endif

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
// CAboutDlg dialog used for App About

class CAboutDlg : public CDialog
{
public:
    CAboutDlg();

// Dialog Data
   //{{AFX_DATA(CAboutDlg)
    enum { IDD = IDD_ABOUTBOX };
    }}AFX_DATA

    // ClassWizard generated virtual function overrides
   //{{AFX_VIRTUAL(CAboutDlg)
protected:
    virtual void DoDataExchange(CDataExchange* pDX);    //
DDX/DDV support
    }}AFX_VIRTUAL

// Implementation
protected:
   //{{AFX_MSG(CAboutDlg)
    }}AFX_MSG
    DECLARE_MESSAGE_MAP()
};

```



```

CAboutDlg::CAboutDlg() : CDialog(CAaboutDlg::IDD)
{
   //{{AFX_DATA_INIT(CAaboutDlg)
    //}}AFX_DATA_INIT
}

void CAboutDlg::DoDataExchange(CDataExchange* pDX)
{
    CDialog::DoDataExchange(pDX);
   //{{AFX_DATA_MAP(CAaboutDlg)
    //}}AFX_DATA_MAP
}

BEGIN_MESSAGE_MAP(CAaboutDlg, CDialog)
   //{{AFX_MSG_MAP(CAaboutDlg)
        // No message handlers
    //}}AFX_MSG_MAP
END_MESSAGE_MAP()

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
// CCTGNDlg dialog

CCTGNDlg::CCTGNDlg(CWnd* pParent /*=NULL*/)
    : CDialog(CCTGNDlg::IDD, pParent)
{
   //{{AFX_DATA_INIT(CCTGNDlg)
    m_T1 = 1.0;
    m_T10 = 0.0;
    m_T15 = 0.0;           température d'opération du
système
    m_T2 = 0.0;
    m_T3 = 0.0;
    m_debit_airchaud = 0.0; Débit d'air à la sortie de
la chambre à combustion qui
va vers la chambre de
prémélange
    m_debit_recirculation = 0.0; Débit de recirculation
    m_debit_sechage = 0.0; Débit de séchage
    m_X = 0.0; Humidité relative de l'air de
séchage
    m_debit_flue1 = 0.0; Débit de gaz à la cheminée par
le 1er calcul
    m_debit_flue2 = 0.0; Débit de gaz à la cheminée par
le 2ème calcul
    m_debit_gaznaturel = 0.0; Débit de gaz naturel

```

```

        m_Y = 0.0;           Humidité relative à la sortie du
séchoir
        m_x = 0.0;           Humidité relative des gaz de
cheminée
        m_rhogaz = 0.0;
        m_debit_eau = 0.0;    Débit d'eau à l'alimentation
        m_excesO2 = 0.0;      % d'excès d'oxygène à la
cheminée
        m_puissance = 0.0;    Puissance du brûleur en Btu/h
        //{AFX_DATA_INIT
        // Note that LoadIcon does not require a subsequent
DestroyIcon in Win32
        m_hIcon = AfxGetApp()->LoadIcon(IDI_MAIN);
    }

void CCTGNDlg::DoDataExchange(CDataExchange* pDX)
{
    CDialog::DoDataExchange(pDX);
    //{AFX_DATA_MAP(CCTGNDlg)
    DDX_Text(pDX, IDC_EDIT_T1, m_T1);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDIT_T10, m_T10);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDIT_T15, m_T15);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDIT_T2, m_T2);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDIT_T3, m_T3);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDITDEB_AIRCHAUD, m_debit_airchaud);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDITDEB_RECIRCULATION,
m_debit_recirculation);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDITDEB_SECHAGE, m_debit_sechage);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDITX, m_X);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDITDEB_FLUE1, m_debit_flue1);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDITDEB_FLUE2, m_debit_flue2);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDITDEB_GAZNATUREL, m_debit_gaznaturel);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDITY, m_Y);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDIT_x, m_x);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDIT_RHOGAZ, m_rhogaz);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDIT_DEB_EAU, m_debit_eau);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDIT_EXCESO2, m_excesO2);
    DDX_Text(pDX, IDC_EDIT_PUISSANCE, m_puissance);
    //{AFX_DATA_MAP
}

BEGIN_MESSAGE_MAP(CCTGNDlg, CDialog)
    //{AFX_MSG_MAP(CCTGNDlg)
    ON_WM_SYSCOMMAND()
    ON_WM_DESTROY()
    ON_WM_PAINT()
    ON_WM_QUERYDRAGICON()
    ON_BN_CLICKED(IDC_BUTTONCALCUL, OnButtoncalcul)

```

```

        ON_BN_CLICKED(IDC_BUTTONNOUVEAU, OnButtonNouveau)
    //}}AFX_MSG_MAP
END_MESSAGE_MAP()

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
// CCTGNDlg message handlers

BOOL CCTGNDlg::OnInitDialog()
{
    CDialog::OnInitDialog();

    // Add "About..." menu item to system menu.

    // IDM_ABOUTBOX must be in the system command range.
    ASSERT((IDM_ABOUTBOX & 0xFFFF0) == IDM_ABOUTBOX);
    ASSERT(IDM_ABOUTBOX < 0xF000);

    CMenu* pSysMenu = GetSystemMenu(FALSE);
    if (pSysMenu != NULL)
    {
        CString strAboutMenu;
        strAboutMenu.LoadString(IDS_ABOUTBOX);
        if (!strAboutMenu.IsEmpty())
        {
            pSysMenu->AppendMenu(MF_SEPARATOR);
            pSysMenu->AppendMenu(MF_STRING,      IDM_ABOUTBOX,
strAboutMenu);
        }
    }

    // Set the icon for this dialog. The framework does this
    automatically
    // when the application's main window is not a dialog
    SetIcon(m_hIcon, TRUE);           // Set big icon
    SetIcon(m_hIcon, FALSE);          // Set small icon

    // TODO: Add extra initialization here

    return TRUE; // return TRUE unless you set the focus to
a control
}

void CCTGNDlg::OnSysCommand(UINT nID, LPARAM lParam)
{
    if ((nID & 0xFFFF0) == IDM_ABOUTBOX)
    {
        CAboutDlg dlgAbout;

```

```

        dlgAbout.DoModal();
    }
    else
    {
        CDialog::OnSysCommand(nID, lParam);
    }
}

void CCTGNDlg::OnDestroy()
{
    WinHelp(0L, HELP_QUIT);
    CDialog::OnDestroy();
}

// If you add a minimize button to your dialog, you will need
// the code below
// to draw the icon. For MFC applications using the
// document/view model,
// this is automatically done for you by the framework.

void CCTGNDlg::OnPaint()
{
    if (IsIconic())
    {
        CPaintDC dc(this); // device context for painting

        SendMessage(WM_ICONERASEBKGND,           (WPARAM)
dc.GetSafeHdc(), 0);

        // Center icon in client rectangle
        int cxIcon = GetSystemMetrics(SM_CXICON);
        int cyIcon = GetSystemMetrics(SM_CYICON);
        CRect rect;
        GetClientRect(&rect);
        int x = (rect.Width() - cxIcon + 1) / 2;
        int y = (rect.Height() - cyIcon + 1) / 2;

        // Draw the icon
        dc.DrawIcon(x, y, m_hIcon);
    }
    else
    {
        CDialog::OnPaint();
    }
}

// The system calls this to obtain the cursor to display while
// the user drags

```

```
// the minimized window.
HCURSOR CCTGNDlg::OnQueryDragIcon()
{
    return (HCURSOR) m_hIcon;
}

void CCTGNDlg::OnButtoncalcul()
{
    UpdateData();//M_T10

    if (m_T10!=m_T1)
    {
        // double m_T15=0;
        double debit_gaznaturel2=0;
        double excesO2=0;
        double debit_sechage=0;
        double EA=0;
        double debit_O2=0;
        double debit_air=0;
        double debit_CO2=0;
        double debit_H2O=0;
        double debit_N2=0;
        double xCO2=0;
        double xH2O=0;
        double xO2=0;
        double xN2=0;
        double debit_recirculation=0;
        double XH2O1=0;
        double XH2O2=0;
        double YH2O1=0;
        double YH2O2=0;
        double XH2O=1;
        double YH2O=1;
        double rhogaz_sechage=0;
        BOOL testOk=FALSE;
    }
}
```

---

#### PROCÉDURE DE CALCUL

---

**m\_debit\_gaznaturel=(m\_puissance\*1055.06)/47664000;**  
*Calcul du débit de gaz naturel en kg/h à partir de la puissance ; 1055.06 est la conversion en J et 47664000 est le PCI du gaz naturel en J/kg*

**debit\_gaznaturel2=m\_debit\_gaznaturel/0.68;**  
*Conversion du débit en m<sup>3</sup>/h, 0.68 est la masse volumique à partir de l'équation des GP à 1 atm et 15°C*

**excesO2=m\_excesO2/100;**

Excès de O<sub>2</sub> est la valeur mesurée à la cheminée en continu

$EA = (\text{excesO}_2 + 2 \cdot 3.76 \cdot \text{excesO}_2) / (2 \cdot (1 - \text{excesO}_2 \cdot 3.76 - \text{excesO}_2))$  ;  
Calcul de l'excès d'air à partir de l'équation de combustion du méthane

#### PREMIER CALCUL DU DÉBIT DES GAZ À LA CHEMINÉE

$\text{debit\_O}_2 = \text{debit\_gaznaturel}2 \cdot 2 \cdot (1 + EA)$  ; (débit en m<sup>3</sup>/h)  
 $\text{debit\_air} = \text{debit\_O}_2 / 0.21$  ;  
 $\text{debit\_air} = \text{debit\_air} \cdot 1.18$  ; (débit en kg/h)  
 $m\_debit\_flue1 = \text{debit\_air} + m\_debit\_eau + m\_debit\_gaznaturel1$  ;  
 (bilan autour du procédé)

#### DEUXIÈME CALCUL DU DÉBIT DES GAZ À LA CHEMINÉE

$\text{debit\_CO}_2 = \text{debit\_gaznaturel}2$  ; (débit en m<sup>3</sup>/h)  
 $\text{debit\_CO}_2 = \text{debit\_CO}_2 \cdot 1.86$  ; (débit en kg/h)  
 $\text{debit\_H}_2\text{O} = 2 \cdot \text{debit\_gaznaturel}2 \cdot 0.76$  ; (débit en kg/h ; 0.76 étant la masse volumique)  
 $\text{debit\_O}_2 = 2 \cdot EA \cdot \text{debit\_gaznaturel}2 \cdot 1.35$  ; (débit en kg/h ; 1.35 étant la masse volumique)  
 $\text{debit\_N}_2 = 2 \cdot 3.76 \cdot (1 + EA) \cdot \text{debit\_gaznaturel}2 \cdot 1.18$  ; (débit en kg/h ; 1.18 étant la masse volumique)

$m\_debit\_flue2 = \text{debit\_CO}_2 + \text{debit\_H}_2\text{O} + \text{debit\_O}_2 + \text{debit\_N}_2 + m\_debit\_eau$  ;  
 (bilan global autour du procédé : 2ème méthode)

#### COMPOSITION DES GAZ DE CHEMINÉE

$x_{\text{CO}_2} = \text{debit\_CO}_2 / m\_debit\_flue2$  ;  
 (fraction massique de CO<sub>2</sub> dans les gaz de cheminée)  
 $x_{\text{H}_2\text{O}} = (\text{debit\_H}_2\text{O} + m\_debit\_eau) / m\_debit\_flue2$  ;  
 (fraction massique de H<sub>2</sub>O à la cheminée)  
 $x_{\text{O}_2} = \text{debit\_O}_2 / m\_debit\_flue2$  ;  
 (fraction massique de O<sub>2</sub> à la cheminée)  
 $x_{\text{N}_2} = \text{debit\_N}_2 / m\_debit\_flue2$  ;  
 (fraction massique de N<sub>2</sub> à la cheminée)

$m\_rhogaz = 101.3 \cdot (x_{\text{CO}_2} \cdot 44 + x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 18 + x_{\text{O}_2} \cdot 32 + x_{\text{N}_2} \cdot 28)$  ;  
 $m\_rhogaz = m\_rhogaz / (8.314 \cdot (273 + m\_T15))$  ;

(calcul de la masse volumique des gaz de cheminée à la température de cheminée)

#### CALCUL DES DEBITS DANS L'UNITÉ

$\text{debit\_sechage} = 1316 * (\text{sqrt}(2 * m\_rhogaz)) ;$   
 (calcul du débit massique de séchage à partir de la calibration ; pour commencer le calcul on suppose que les gaz de séchage ont la même composition que les gaz de cheminée)

$\text{debit\_recirculation} = \text{debit\_sechage} * (m\_T2 - m\_T1) / (m\_T10 - m\_T1) ;$   
 (Bilan autour de la chambre de prémélange)

$m\_debit\_airchaud = \text{debit\_sechage} - \text{debit\_recirculation} ;$   
 (Calcul du débit massique à la sortie de la chambre à combustion qui va vers la chambre de prémélange)

#### CALCUL ITERATIF POUR LA DÉTERMINATION DES HUMIDITÉS DANS LES DIFFÉRENTS COURANTS

do  
 {  
 $\text{YH2O1} = (x\text{H2O} * m\_debit\_airchaud + m\_debit\_eau) ;$   
 $\text{YH2O1} = \text{YH2O1} / (\text{debit\_sechage} + m\_debit\_eau - \text{debit\_recirculation}) ;$   
 (humidité relative après le lit à jet ; biln sur l'eau autour du lit)

$\text{XH2O1} = (\text{YH2O1} * (\text{debit\_sechage} + m\_debit\_eau) - m\_debit\_eau) / \text{debit\_sechage} ;$   
 (humidité relative des gaz de séchage)

$\text{rhogaz\_sechage} = 101.3 * (\text{XH2O1} * 18 + (1 - \text{XH2O1}) * 29) ;$   
 $\text{rhogaz\_sechage} = \text{rhogaz\_sechage} / (8.314 * (m\_T3 + 273)) ;$   
 (calcul de la masse volumique des gaz de séchage à la température à l'entrée du lit à jet)

$\text{debit\_sechage} = 1316 * \text{sqrt}(2 * \text{rhogaz\_sechage}) ;$

(Nouveau calcul du débit de séchage avec la nouvelle masse volumique)

```

    debit_recirculation=debit_sechage*(m_T2-m_T1)/(m_T10-m_T1);
    m_debit_airchaud=debit_sechage-debit_recirculation;

    YH2O2=xH2O*m_debit_airchaud+m_debit_eau;
    YH2O2=YH2O2/(debit_sechage+m_debit_eau-debit_recirculation);
    XH2O2=(YH2O2*(debit_sechage+m_debit_eau)-
m_debit_eau)/debit_sechage;
    YH2O=fabs(YH2O1-YH2O2);
    XH2O=fabs(XH2O1-XH2O2);
    if (YH2O<=0.001 && XH2O<=0.001)
        testOk=TRUE;
}
while (testOk==FALSE);
(le calcul est itéré jusqu'à ce que les le bilan en eau boucle)

m_Y=YH2O2;
m_X=XH2O2;
m_debit_recirculation =debit_recirculation;
m_debit_sechage =debit_sechage;
m_x =xH2O;

UpdateData(FALSE);
}

```

---

FIN DE LA PROCÉDURE DE CALCUL

```

}

void CCTGNDlg::OnButtonNouveau()
{
    m_T1 = 1.0;
    m_T10 = 0.0;
    m_T15 = 0.0;
    m_T2 = 0.0;
    m_T3 = 0.0;
    m_debit_airchaud = 0.0;
    m_debit_recirculation = 0.0;
    m_debit_sechage = 0.0;
    m_X = 0.0;
    m_debit_flue1 = 0.0;
    m_debit_flue2 = 0.0;
    m_debit_gaznaturel = 0.0;
    m_Y = 0.0;
    m_x = 0.0;
}

```



```
m_rhogaz = 0.0;  
m_debit_eau = 0.0;  
m_excesO2 = 0.0;  
m_puissance = 0.0;  
UpdateData(TRUE);  
}
```

### **ANNEXE III : Données opératoires pour le plan d'expériences**

Les données se rapportent au schéma 3.1

	EXP 1	EXP 2	EXP 3	EXP 4
To (°C)	850.3	790.4	926.7	895.2
T1 (°C)	736.0	717.6	850.4	827.2
T2 (°C)	423.0	311.7	410.5	334.0
T3 (°C)	411.9	298.1	398.8	321.7
T5 (°C)	270.4	165.7	177.3	176.1
T6 (°C)	105.8	90.5	102.8	146.5
T7 (°C)	90.5	85.3	93.8	84.9
T8 (°C)	219.1	88.61	86.4	147.5
T9 (°C)	124.9	142.7	133.1	96.4
T10 (°C)	151.5	146.7	133.5	142.9
T11 (°C)	137.0	26.9	-	112.9
T12 (°C)	337.5	473.8	477.7	425.3
T13 (°C)	616.8	702.5	742.6	767.0
T14 (°C)	159.9	-	143.8	-
T15 (°C)	273	372.9	327.0	373.9
PT20	10.35	8.786	10.01	13.46
PDT21	0.063	0.0558	0.066	0.104
PDT22	11.03	7.42	10.89	4.57
PDT23	2.39	1.803	2.47	3
Puissance (Btu/h)	750040	573790.1	809878.1	728645.7
Débit d'eau (l/h)	163	80.78	160	144

#### **ANNEXE IV : Résultats des calculs des bilans de masse pour les expériences du plan factoriel**

	EXP 1	EXP 2	EXP 3	EXP 4
Débit de l'air de séchage (kg/h)	1242	1392	1245	1320
Humidité relative de l'air de séchage (%)	35.9	25.2	39.2	40.5
Débit de la recirculation (kg/h)	690	990	764	951
Humidité absolue de l'air à la sortie du séchoir (%)	43.4	29.3	46.1	46.3
Débit du gaz naturel (k g/h)	16.6	12.7	17.9	16.1
Température d'opération du brûleur (°C)	700	700	800	800
Débit des gaz à la cheminée (kg/h)	751	722	706	710
Humidité relative des gaz à la cheminée (%)	26.6	15.1	28.3	25.4

## **ANNEXE V :**

### **Analyses statistiques des résultats du plan d'expérience**

#### **1. Analyse générale des résultats**

La solution de phénol alimentée a une concentration de 250 ppm.

Après évaporation de la solution, le phénol se retrouve dilué dans les gaz de séchage.

Par exemple pour l'expérience 1, après le séchoir le débit est de 1405 kg/h. Le débit de la solution est de 163 kg/h soit 40750 mg de phénol/h. et on devrait avoir une concentration en phénol dans les gaz de 29 ppm. Or on analyse 15.5 ppm. La réponse d'échantillonnage est donc d'environ 50%.

Cet écart entre les deux valeurs peut provenir de fuites dans le montage ou de zones mortes où les condensats vont s'accumuler. Le phénol étant soluble dans l'eau, les résultats d'analyse pourraient être faussés d'autant plus que la réponse d'échantillonnage ne donne pas toujours le même écart.

En outre, les échantillons ont été pris en duplicata et on note un écart de 15% entre les deux valeurs, c'est une moyenne qui est présentée dans le tableau 3.6. En effet, l'unité opère avec de grands débits et il est difficile d'obtenir une meilleure précision car les débits eux-mêmes varient au cours du temps et une moyenne est prise pour faire les calculs.

On constate que les DRE obtenues dans le cadre de ces prélèvements sont moins importantes que celles obtenues au cours de l'essai préliminaire pour lequel le lisier était séché. Les concentrations de phénol utilisées sont probablement plus faibles que celles que l'on retrouve dans le lisier. Cependant il faut noter que les compositions en polluants du lisier varient continuellement au cours du temps du fait de la flore bactérienne présente dans ce dernier.

Les gaz ont une forte teneur en eau. On a noté au cours de l'échantillonnage des condensats dans plusieurs parties du montage, ce qui donne des pertes de phénol puisque soluble dans l'eau.

Cependant, l'eau source de radicaux devrait augmenter l'efficacité de combustion (Martinez et al., 1993).



Dans les réactions de combustion,  $\text{OH}^\bullet$  joue un rôle important. Comme les radicaux ont une grande affinité électronique ils oxydent les composés organiques qui contiennent des hydrogènes. L'oxydation des composés organiques par des radicaux hydroxyles est suivie par un mécanisme d'attraction d'hydrogène pour former des hydroperoxydes instables. Ceux-ci vont se décomposer en molécules plus petites pour donner les produits de combustion (Li et al., 1991).

Donc la présence d'eau devrait améliorer la destruction du phénol à condition que celle-ci entre en contact avec  $\text{O}_2$ .

Or on constate qu'entre les expériences 1 et 2 au cours desquelles l'humidité initiale varie de façon significative (de 43,4 à 29,3%), la DRE ne varie que très peu. Il s'agit probablement d'un problème de réaction entre l'oxygène et l'eau (qui initie la présence de radicaux libres) dû au mauvais mélange.

D'autre part, la concentration du polluant à l'entrée de la chambre à combustion a une influence sur la DRE. En effet, plus celui-ci est dilué plus la destruction est difficile et coûteuse. Pour un grand débit de gaz la consommation énergétique est d'autant plus grande que la concentration du polluant est petite (Drohan, 1992). D'autre part, même avec un bon mélange la probabilité de réaction entre le polluant et les espèces réactives est faible donc la destruction moins bonne.

Les faibles DRE obtenues pourraient donc être dues aux faibles concentrations de phénol dans les gaz et aux pertes par condensation de la vapeur contenue dans les gaz.

## 2 Étude des paramètres par analyses statistiques

La réponse étudiée pourra être modélisée par le polynôme suivant :

$$Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_{12}X_1X_2$$

Les coefficients  $b_i$  sont calculés par la somme algébrique des réponses affectées des signes décrivant les niveaux du facteur  $U_i$  au cours des 4 expériences, divisée par le nombre d'expériences.

Matrice du modèle U :

	$U_1$	$U_2$	$U_1U_2$
1	-	-	+
2	-	+	-
3	+	-	-
4	+	+	+

Par exemple,  $b_1=(-y_1-y_2+y_3+y_4)/4$

Les variables codées  $b_i$  sont indépendantes des unités et pourront être comparées entre elles ce qui nous permettra de définir les effets de chaque facteur.

Chaque réponse est étudiée en fonction des deux facteurs (température  $U_1$  et temps de résidence  $U_2$ ) et en fonction de leur effet d'interaction  $U_1U_2$ .

## 2.1 Pourcentage de CO<sub>2</sub>

**Tableau 1 : Estimation des  $b_i$  pour le dioxyde de carbone**

Moyenne de la réponse ( $b_0$ )	4.72
Effet de la température ( $b_1$ )	0.56
Effet du temps de résidence ( $b_2$ )	0.14
Effet d'interaction ( $b_{12}$ )	0.43
Écart relatif sur l'estimation des coefficients	0.21

On ne dénote aucun effet particulier sur le pourcentage de dioxyde de carbone

## 2.2 Concentration de NO<sub>x</sub>

**Tableau 2 : Estimation des  $b_i$  pour les NO<sub>x</sub>**

Moyenne de la réponse ( $b_0$ )	41.5
Effet de la température ( $b_1$ )	11
Effet du temps de résidence ( $b_2$ )	-0.5
Effet d'interaction ( $b_{12}$ )	9
Écart relatif sur l'estimation des coefficients	0.25

On constate que la température a un effet non négligeable sur la variation des NO<sub>x</sub>. Si elle passe de 700 à 800°C la concentration de NO<sub>x</sub> augmente de  $2 \times 11 = 22$  ppm.

On ne dénote aucun effet du temps de résidence.

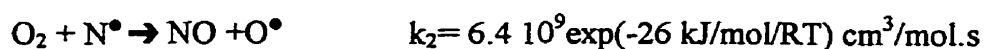
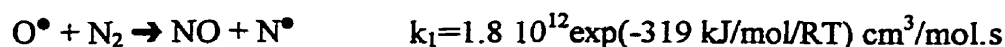
La valeur positive de l'effet d'interaction suggère que  $U_1$  et  $U_2$  soient du même signe.

Donc on devrait choisir une température de 700°C et un temps de résidence de 3 s (expérience 1 du plan).

Quatre voies ont été mises en évidence pour la formation des oxydes d'azote : NOx thermiques, NOx précoces, NO combustibles ou encore générés par l'intermédiaire des N<sub>2</sub>O (Warnatz et col., 1996).

La plupart des émissions de NOx des procédés de combustion sont générées par la fixation thermique de l'azote sur l'air de combustion (Donley et Lewandowski, 1996).

Zeldovich a étudié ce mécanisme en 1946 :



N<sup>•</sup> et O<sup>•</sup> sont produits par dissociation thermique de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> à températures élevées.

NO va ensuite s'oxyder dans l'atmosphère en NO<sub>2</sub>.

La cinétique de formation de NO est donnée par  $r = 2k[\text{O}][\text{N}_2]$

La formation de NO peut donc être réduite par diminution de la concentration d'oxygène ou d'azote ou encore par une diminution de température qui diminuera k<sub>1</sub>. Réduire la température de flamme est une méthode reconnue dans les procédés de combustion pour réduire la formation de NOx (Donley et Lewandowski, 1996).

C'est ce qui explique que l'on observe un effet de la température sur la formation de NOx et que la recommandation soit pour le niveau (-1) donc pour la température la moins élevée.



### 2.3 Concentration de CO

**Tableau 3 : Estimation des  $b_i$  pour le CO**

Moyenne de la réponse ( $b_0$ )	99.5
Effet de la température ( $b_1$ )	2
Effet du temps de résidence ( $b_2$ )	-1
Effet d'interaction ( $b_{12}$ )	9.5
Écart relatif sur l'estimation des coefficients	1.58

On ne remarque pas d'effet principal. Cependant la valeur positive de  $b_{12}$  suggère que  $U_1$  et  $U_2$  soient du même signe.

Les procédés de combustion donnent souvent des sous produits de combustion incomplète, tels que CO. La formation de CO dépend fortement de la température et légèrement du pourcentage d'oxygène (Donley et Lewandowski, 1996).

Avec les gaz à traiter qui ne contiennent pas de CO initialement, les émissions de CO seront inférieures à 0.02 lb/MMBtu si les températures sont supérieures à 870°C. En dessous de cette température la concentration de CO formé augmente exponentiellement jusqu'à 750°C pour se stabiliser ensuite (0.10lb/MMBtu à 750°C).

Ici on n'observe pas d'effet de température car la température de flamme est supérieure à 750°C dans tous les cas donc la formation de CO est limitée.

On note toutefois que la concentration de CO de l'essai préliminaire (518 ppm) est beaucoup plus élevée que celles du plan d'expériences. Le séchage du lisier entraîne beaucoup de particules dans la chambre à combustion ce qui pourrait augmenter la formation de CO ( $C(s) + 0.5 O_2 \rightarrow CO$ )

## 2.4 Étude de la DRE

**Tableau 4 : Estimation des  $b_i$  pour la DRE**

Moyenne de la réponse ( $b_0$ )	21.65
Effet de la température ( $b_1$ )	7
Effet du temps de résidence ( $b_2$ )	-1.875
Effet d'interaction ( $b_{12}$ )	-3.05
Écart relatif sur l'estimation des coefficients	1.81

La DRE dépend de la température mais pas du temps de résidence et il n'y a pas d'effet d'interaction. Si on augmente la température de 700 à 800°C, la DRE augmente de  $7 \times 2 = 14\%$ .

D'après les données de la littérature une destruction de 99% devrait être atteinte à 750°C et avec un temps de résidence de 1 seconde.

En effet, si on utilise le modèle cinétique pour une réaction d'ordre 1 par rapport au polluant et d'ordre 0 par rapport à l'oxygène dans un réacteur parfaitement mélangé isotherme, on peut calculer le temps de résidence en fonction de la température comme suit :

$$\tau = \frac{1}{A \exp \frac{-E_a}{RT}} \ln \frac{1}{1 - X_{cov}}$$

avec  $A = 7.4.10^3 \text{ s}^{-1}$  (Baillod et al, 1969)

$E_a = 62.9 \text{ kJ/mol}$  (Baillod et al, 1969)

A une température de 750°C et une destruction de  $X_{voc} = 0.99$ , on a un temps de résidence de 1.01 s.

Un autre modèle a été mis au point par Lee et col. (1982) par régression linéaire multiple, basé sur des considérations cinétiques pour les destructions thermiques sans flamme. Les destructions thermiques sans flamme sont en général plus lentes que les destructions avec flamme donc le modèle peut donner une idée des valeurs que l'on devrait avoir pour obtenir une bonne destruction.

Ici, le mélange n'est pas pris en compte car les composés organiques et l'oxygène sont prémélangés.

$$T_{99} = 577 - 10.0 V_1 + 110.2 V_2 + 67.1 V_3 + 72.6 V_4 + 0.586 V_5 - 23.4 V_6 - 430.9 V_7 + 85.2 V_8 - 82.2 V_9 + 65.5 V_{10} - 76.1 V_{11} \quad (2-3)$$

Avec

$V_1$  : nombre de carbone = 6

$V_2$  : aromatique (oui=1, non=0) = 1

$V_3$  : nombre de doubles liaisons = 0

$V_4$  : nombre d'azote = 0

$V_5$  : température d'auto-allumage =  $715^{\circ}\text{C} = 1319^{\circ}\text{F}$

$V_6$  : nombre d'oxygène = 1

$V_7$  : nombre de soufre = 0

$V_8$  : ratio hydrogène/carbone =  $6/6 = 1$

$V_9$  : composé allyl = 0

$V_{10}$  : double liaison carbone en interaction avec Cl = 0

$V_{11}$  : temps en seconde = 1 s

On trouve une température de  $1382^{\circ}\text{F} = 750^{\circ}\text{C}$  pour une destruction de 99%.

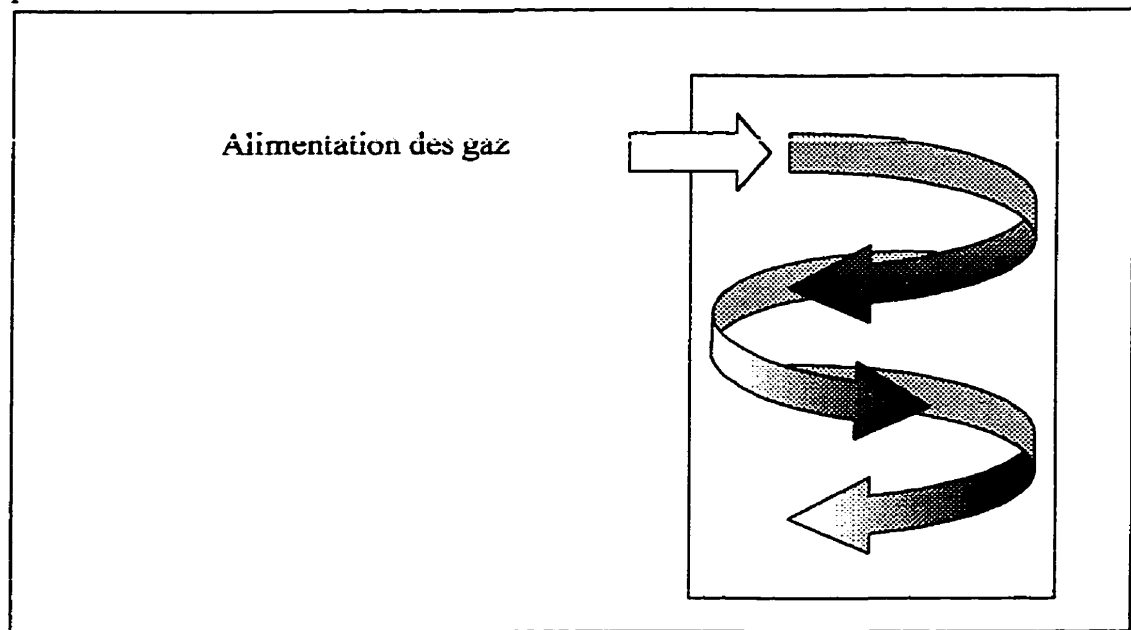
Donc d'après ces 2 modèles on devrait avoir une bonne efficacité de destruction.

Dans cette étude on obtient des DRE qui sont faibles pour des temps de résidence élevés.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces résultats :

❖ **Problème de l'alimentation des gaz à la chambre à combustion.**

L'alimentation tangentielle pourrait donner aux gaz une trajectoire hélicoïdale. Les gaz tournent alors autour de la flamme sans entrer en contact avec. Donc les polluants ne sont jamais à la température de flamme et la réaction de destruction ne se produit pas à la température voulue.



**Figure 1 : illustration de la trajectoire des gaz  
dans la chambre à combustion**

❖ **Problème de mélange**

Le problème d'alimentation vu ci-dessus pourrait être diminué si on avait une bonne turbulence dans la chambre à combustion.

La turbulence dans le réacteur est exprimée grâce au nombre de Reynolds.

Pour l'expérience 1, à une pression de 1 atm et une température de 750°C on a :

$$Re = \frac{Dv \rho}{\mu} = \frac{0.75 \times 0.894 \times 0.293}{30.8 \times 10^{-6}} = 6378$$

Or le régime est dit turbulent lorsque Re est supérieur à 10000.

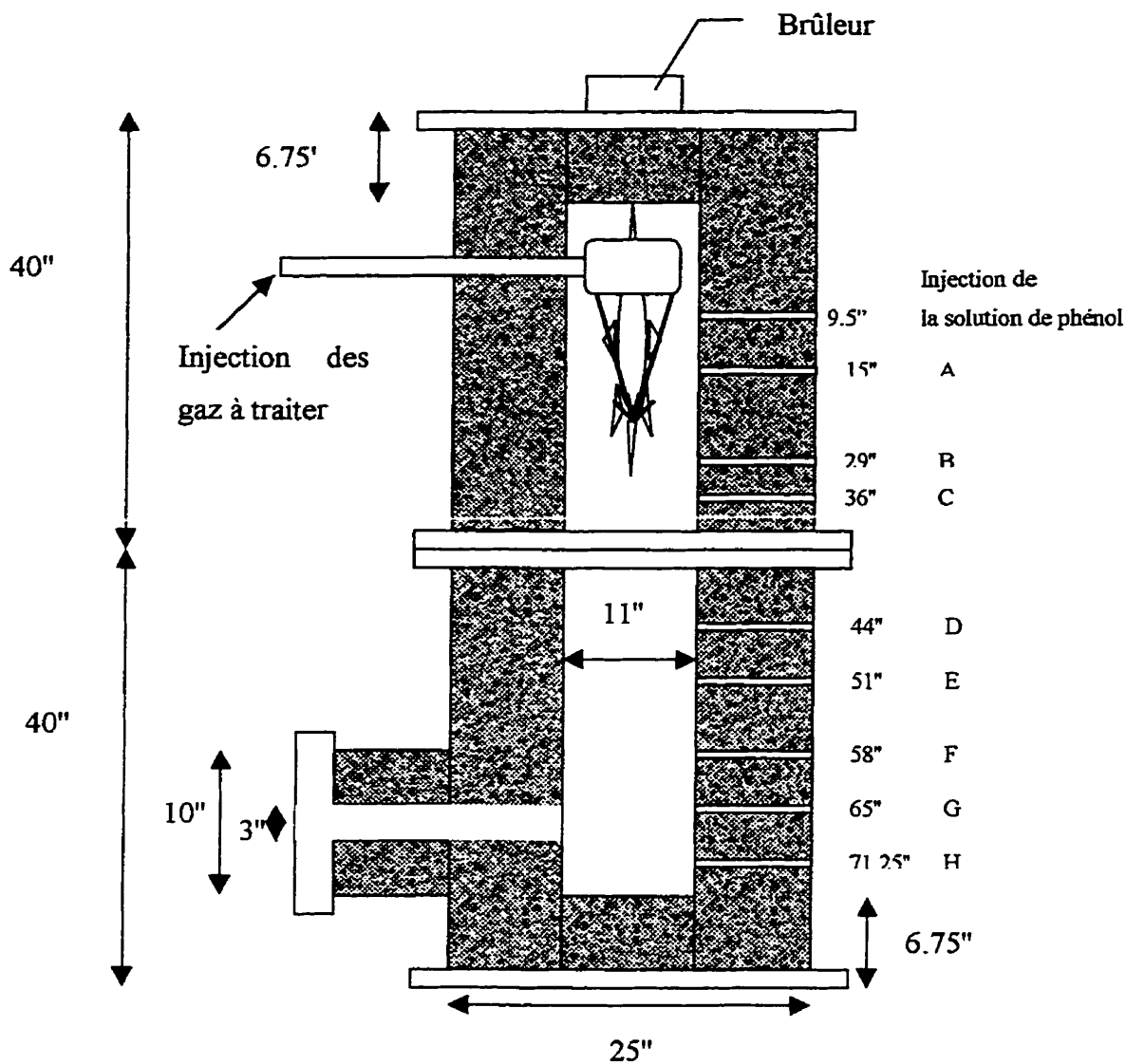
Si les gaz n'entrent pas en contact avec la flamme, la turbulence dans cette dernière ne permet pas de mélanger les gaz et l'oxygène du comburant.

D'après le plan d'expériences, la température a un impact mais pas le temps de résidence ce qui peut être expliqué par le manque de mélange. La température augmente mais le mélange est tellement pauvre que pour un temps de résidence long le contact entre les réactifs ne se fait pas mieux.

Étant donné que l'on ne peut pas augmenter le débit volumique, on pourrait utiliser des chicanes ou modifier l'alimentation pour être sûr que les gaz entrent en contact avec la flamme pour augmenter la turbulence et donc le mélange.

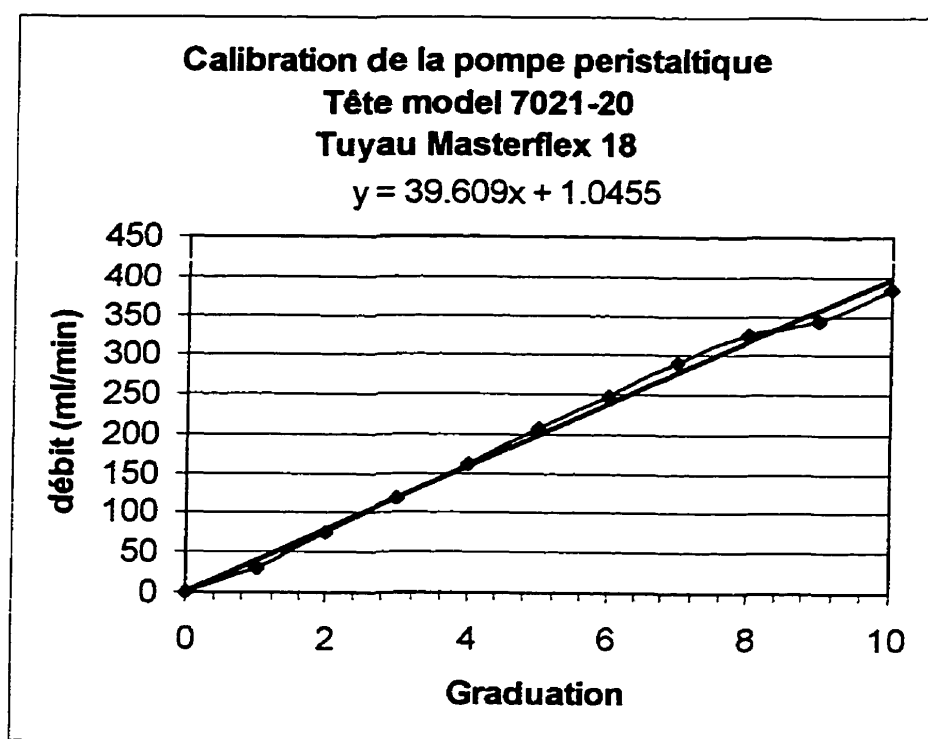
D'autre part, on constate que les niveaux de recommandations pour les températures sont opposées dans les cas des NOx et de la DRE. Étant donné que le niveau d'émission des NOx est relativement faible, on privilégiera une meilleure efficacité de destruction des polluants donc une température plus élevée.

# ANNEXE VI : Plan de la chambre à combustion de polytechnique



Les valeurs données pour les points d'échantillonnages correspondent aux hauteurs des orifices à partir du haut de la chambre. Les températures sont mesurées aux mêmes hauteurs.



**ANNEXE VII : Calibration de la pompe péristaltique**



### ANNEXE VIII :

#### Calcul simplifié pour la correction des mesures de températures.

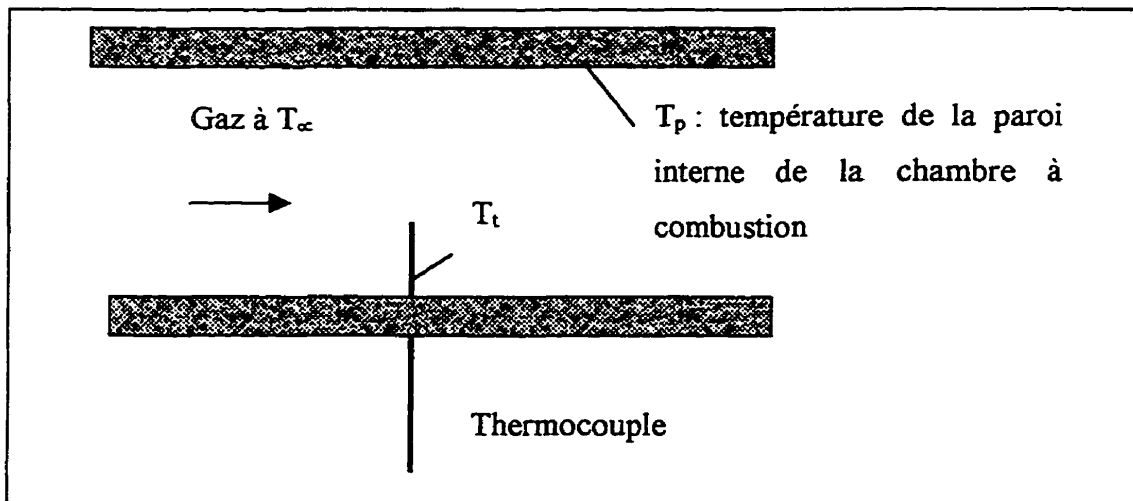
On désire évaluer l'erreur de lecture faite par un thermocouple de la chambre à combustion à haute température. En effet, les hautes températures utilisées au cours des expériences ne nous permettent plus de négliger le rayonnement et l'erreur de lecture qui en découle.

Pour faire ces calculs un certain nombre d'hypothèses simplificatrices ont été prises et les calculs ont été menés de la façon suivante :

On fait l'hypothèse que le rayonnement du gaz sur le thermocouple provient des gaz asymétriques tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . On suppose que le rayonnement de l'oxygène et de l'azote est négligeable et que les gaz tels que  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{NO}_x$  sont à l'état de traces (donc leur rayonnement est négligeable par rapport à celui de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) (Holman, 1997).

#### Bilan d'énergie autour du thermocouple :

$$\begin{aligned} & h_{\text{gaz}} A_t (T_\infty - T_t) + \sigma A_t \varepsilon_{\text{ga}} (T_\infty^4 - T_t^4) \\ &= \sigma A_t \varepsilon_t (T_t^4 - T_p^4) + f \sigma A_t \varepsilon_{\text{flamme}} (T_t^4 - T_{\text{flamme}}^4) \end{aligned}$$



Où :

$h_{gaz}$  est le coefficient de gaz de convection des gaz autour du thermocouple. Il est calculé à partir de la relation suivante (Holman, 1997) :

$$\frac{h_{gaz}d}{k_f} = C \left( \frac{Ud}{\nu_f} \right)^n Pr^{1/3} \quad d : \text{diamètre du thermocouple (m)}$$

$k_f$ : conductivité thermique dans la couche laminaire (W/m.°C)

C, n : constantes dépendant du nombre de Reynolds (déterminées grâce aux abaques)

U : vitesse superficielle (m/s)

$\nu_f$  : viscosité cinématique de la couche laminaire (m<sup>2</sup>/s)

Pr : nombre de Prandtl

$h_{gaz}$  a été calculé avec les constantes prises dans les tables à 1000K et  $h_{gaz}=167\text{W/m}^2.\text{°C}$

$A_t$  : surface d'échange sur le thermocouple (m<sup>2</sup>)

$T_\infty$  : température réelle des gaz dans la chambre à combustion (K)

$T_t$  : température du thermocouple (K)

$T_p$  : température de la paroi interne de la chambre à combustion (K)

Elle a été mesurée et prise égale à 745°C dans les calculs (cf profil radial de température figure 4.4)

$T_{flamme}$  : température adiabatique de flamme (1700°C)

$\sigma$  : constante de Stefan-Boltzmann ( $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2.\text{K}^4$ )

$\epsilon_t$  : émissivité du thermocouple (0.75, Holman, 1997)

f : facteur de forme pour la correction des positions des thermocouples par rapport à la

flamme  $f = \frac{D^2}{4R^2 + D^2}$  où D est le diamètre de la flamme ( $D=2''$ ) et R est la distance

qui sépare les thermocouples,  $R=0$  pour le premier thermocouple qui se trouve au niveau du point A de l'annexe VI)

$\epsilon_{\text{flamme}}$  : émissivité de la flamme, sa composition étant donné par les quantités de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  qui se forment par combustion (environ 0.08)

$\epsilon_{\text{gaz}}$  : émissivité du gaz calculé comme suit :

$$\epsilon_{\text{gaz}} = C_{\text{CO}_2} \epsilon_{\text{CO}_2} + C_{\text{H}_2\text{O}} \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta\epsilon$$

$C_{\text{CO}_2}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\Delta\epsilon$  : facteurs de correction déterminés graphiquement (Holman, 1997)

$\epsilon_{\text{CO}_2}$  : émissivité du  $\text{CO}_2$  (graphique Holman, 1997)

$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$  : émissivité de  $\text{H}_2\text{O}$

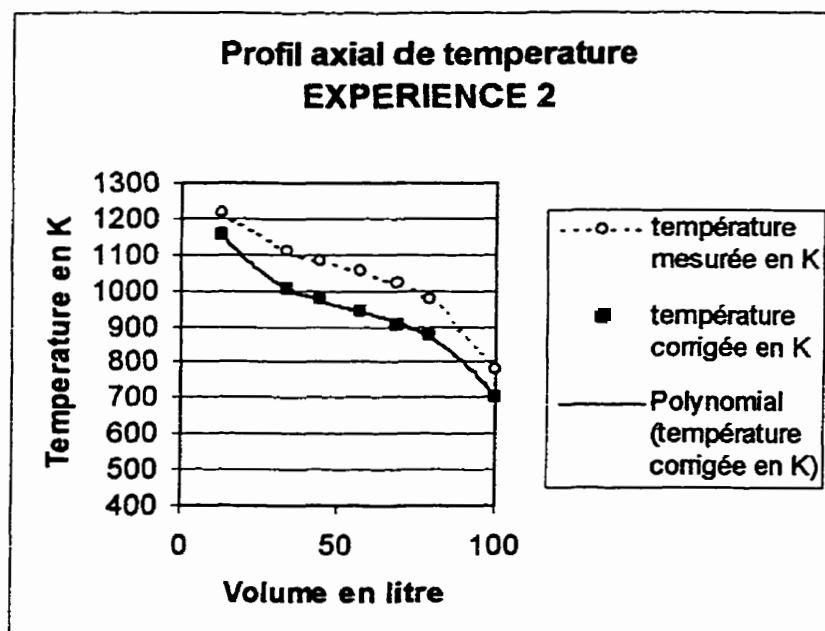
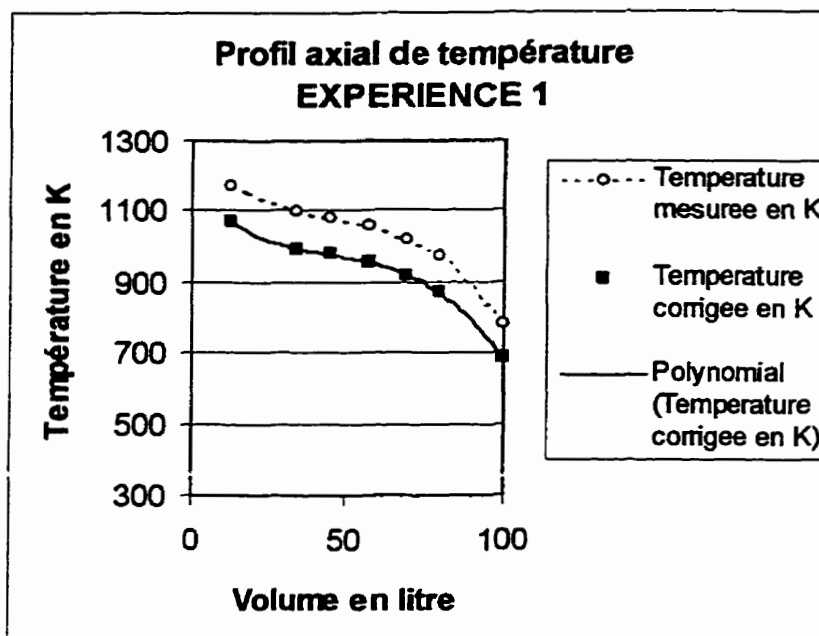
L'émissivité a été calculée pour chaque expérience en considérant que la pression dans le réacteur est égale à la pression atmosphérique (une mesure a été faite à l'aide d'un manomètre à eau et la pression a été trouvée égale à 103 458 Pa).

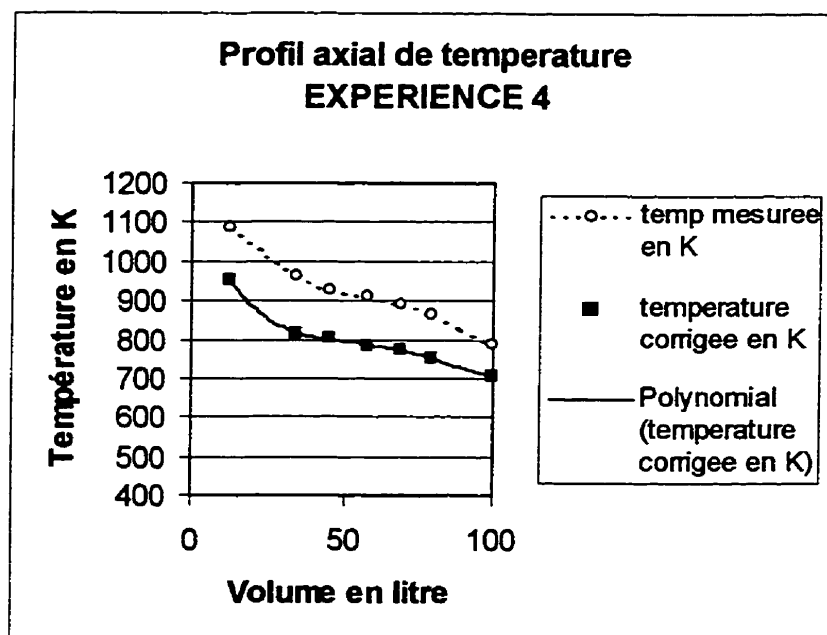
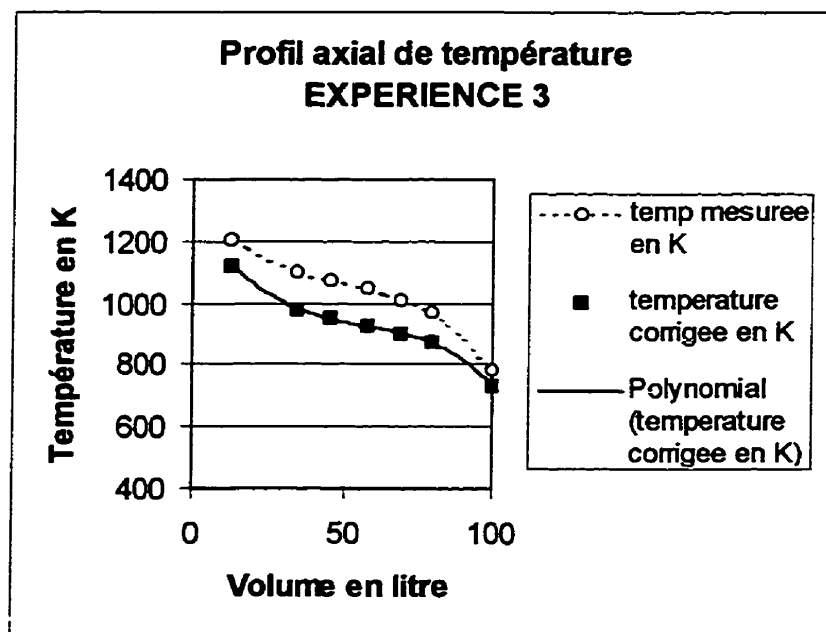
EXPÉRIENCE	ÉMISSIVITÉ CALCULÉE
1	0.255
2	0.27
3	0.325
4	0.361
5	0.275

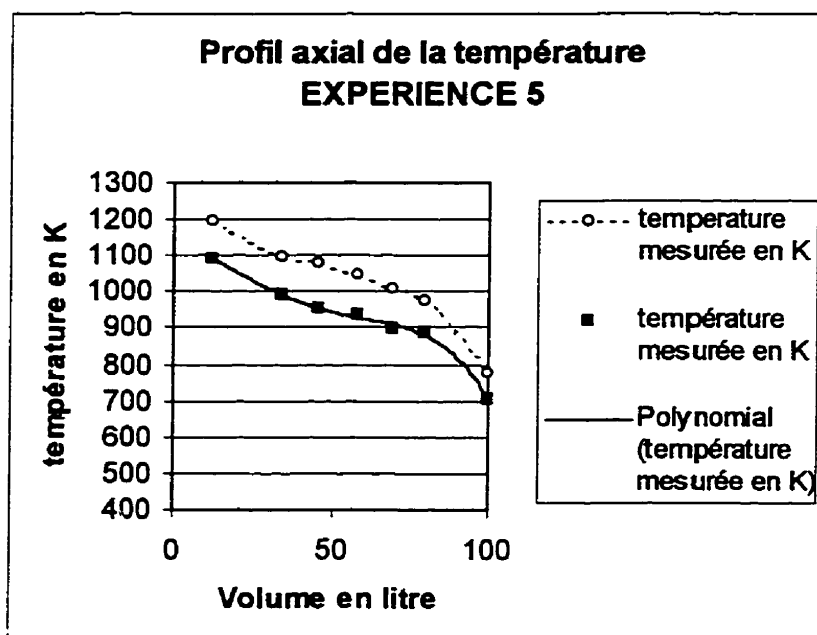
Les profils axiaux des températures corrigées sont présentés en annexe IX.

## ANNEXE IX

### Profils axiaux des températures dans la chambre à combustion







Expérience	Profil de température
1	$T = 3 \cdot 10^{-6} V^4 - 0.0019 V^3 + 0.2216 V^2 - 10.786 V + 1175.4$
2	$T = 10^{-5} V^4 - 0.0048 V^3 + 0.4885 V^2 - 22.561 V + 1375.2$
3	$T = 4 \cdot 10^{-6} V^4 - 0.0006 V^3 + 0.1855 V^2 - 13.904 V + 1272.8$
4	$T = 2 \cdot 10^{-5} V^4 - 0.0051 V^3 + 0.5 V^2 - 21.776 V + 1156.9$
5	$T = 2 \cdot 10^{-5} V^4 + 0.0036 V^3 - 0.157 V^2 - 2.2928 V + 1140$

## ANNEXE X

### Résultats expérimentaux des conversions en phénol dans la chambre à combustion

Expérience	1		2		3	4		5	
	Concentration mesurée dans l'échantillon en ppm								
A	5.848		1.504	0.994	n.d.	4.921			
B	1.482		0.771		n.d.	4.63		5.079	
C	1.204	0.826	0.966	0.951	n.d.	3.243	2.547	0.270	0.279
D	0.979		1.653		n.d.	0.927		0.353	
E	2.712	2.662	1.745	0.890	n.d.	1.056		0.419	
F	2.12		1.2		n.d.	3.877		0.346	0.223
G	1.271	1.414	1.249	0.799	n.d.	1.619		n.d.	
H	n.d.		10.066		9.711	8.271		9.049	

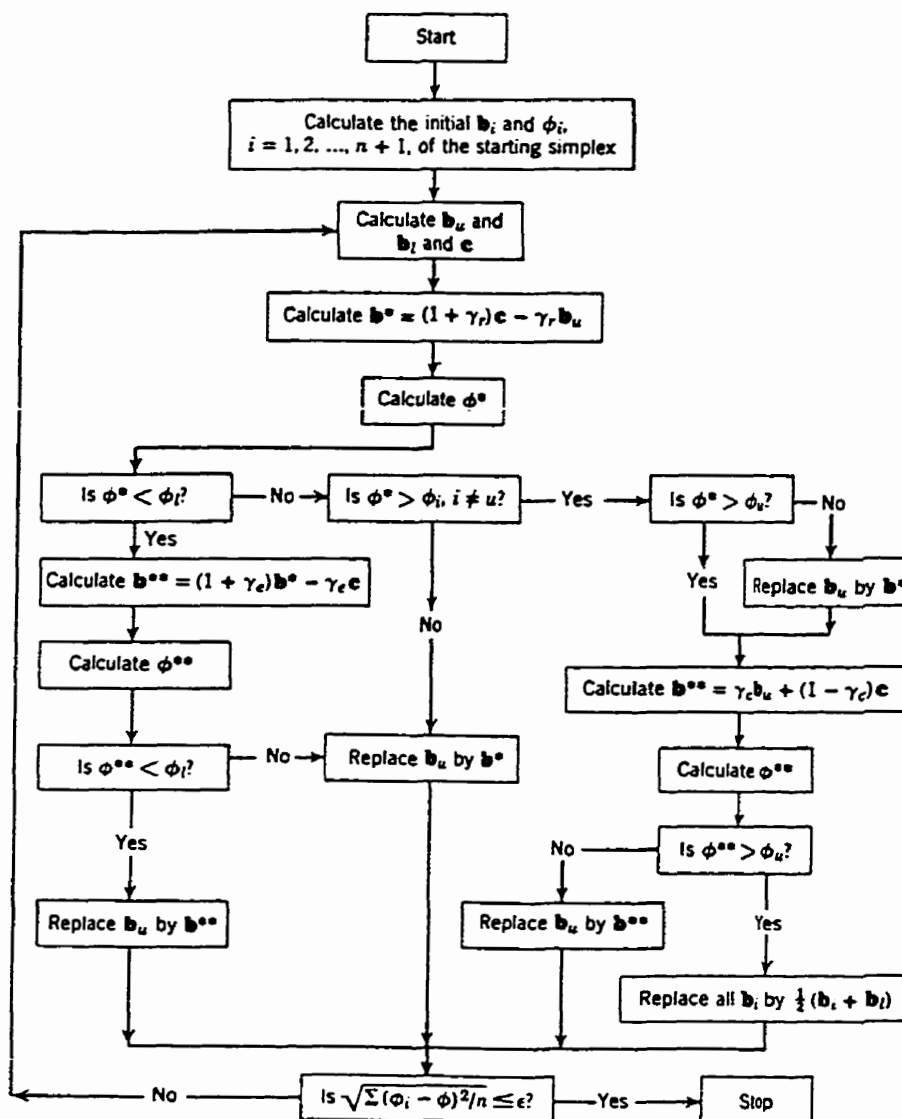
Connaissant le débit d'échantillonnage relatif à chaque point et en considérant que l'extraction a un rendement de 60%, on peut déterminer la conversion (sylvestre, 1991):

Expérience	1	2	3	4	5
	Conversion correspondante en phénol				
A	0.917	0.986	n.d.	0.942	
B	0.982	0.993	n.d.	0.948	0.981
C	0.989	0.990	n.d.	0.963	0.998
D	0.984	0.985	n.d.	0.989	0.998
E	0.971	0.983	n.d.	0.989	0.998
F	0.979	0.989	n.d.	0.956	0.998
G	0.987	0.988	n.d.	0.979	n.d.
H	n.d.	0.91	0.94	0.91	0.902

## ANNEXE XI

### Listing du programme de calcul du simplexe

Organigramme utilisé pour la réalisation du programme (Himmelblau, 1970) :





Début du programme
--------------------

```

#include "stdafx.h"
#include "experience.h"

#include "math.h"

#ifdef _DEBUG
#define new DEBUG_NEW
#undef THIS_FILE
static char THIS_FILE[] = __FILE__;
#endif

IMPLEMENT_SERIAL(CSimplex, CObject, 0)
/*****
*****
Parameters : none
Returns : void

Created
*****/
CSimplex::CSimplex()
{
    int compt=0;
    A=1.0;
    Ea=1.0;
    n=1.0;
    m=1.0;
    k=0;
    phi=0;
}

CSimplex::CSimplex( const CSimplex &s ) // copy ctor
{
    int compt=0;
    A=s.A;
    Ea=s.Ea;
    n=s.n;
    m=s.m;
    k=s.k;
    phi=s.phi;
}

```

```
}
```

```

/*****
*****
Function:CSimplex::~~CSimplex()
Parameters : none
Returns : void

*****
*****/
CSimplex::~~CSimplex()
{
}

/*****
*****
Function:CSimplex::Serialize(CArchive&)
-----
-----
Purpose : Reads or writes this object from or to an archive.
          Serialize is called by CArchive::ReadObject and
          CArchive::WriteObject.
          These functions are associated with the CArchive
insertion
          operator (<<) and extraction operator (>>).
-----
-----
Parameters : none
Returns : void

*****
*****/
void CSimplex::Serialize( CArchive& ar)
{
    CObject::Serialize( ar);
    int compt=0;
    if (ar.IsStoring())
    {
        ar << A;
        ar << Ea;
        ar << n;
        ar << m;
        ar << k;
        ar << phi;
    }
    else
    {

```

```

    ar >> A;
    ar >> Ea;
    ar >> n;
    ar >> m;
    ar >> k;
    ar >> phi;
}
}

```

```
IMPLEMENT_SERIAL(CExperience, CObject, 0)
```

```

/*****
*****

```

```
Function:CExperience::CExperience()
```

```

-----
Purpose :This is the CExperience constructor.
-----

```

```
Parameters : none
```

```
Returns : void
```

```

*****
*****/

```

```
CExperience::CExperience()
```

```

{
    Initialisation();
}

```

```
void CExperience::Initialisation()
```

```

{
    int compt=0;
    int m_nbremesure=0;
    m_R=8.314;
    m_ordreT=5; // <MAXORDRE

    m_CA=1.0;
    m_FA=1.0;
    m_CH2O=1.0;

    for (compt=0;compt<MAXMESURE;compt++)
        m_Xmod[compt]=-1.0;
    for (compt=0;compt<MAXMESURE;compt++)
        m_Xexp[compt]=-1.0;
    for (compt=0;compt<MAXMESURE;compt++)
        m_isMesure[compt]=FALSE;
    for (compt=0;compt<MAXORDRE;compt++)
        m_TordreAr[compt]=1;
}

```

```

}

/*****
*****
Function:CExperience::~~CExperience()
Purpose :This is the CExperience destructor.
Parameters : none
Returns : void

*****
*****/
CExperience::~~CExperience()
{
}

/*****
*****
Function:CExperience::Serialize(CArchive&)
Purpose : Reads or writes this object from or to an archive.
          Serialize is called by CArchive::ReadObject and
          CArchive::WriteObject.
          These functions are associated with the CArchive
          insertion
          operator (<<) and extraction operator (>>).
Parameters : none
Returns : void

*****
*****/
void CExperience::Serialize( CArchive& ar)
{
    CObject::Serialize( ar);
    int compt=0;
    if (ar.IsStoring())
    {
        ar << m_nbremesure;
        for (compt=0;compt<MAXMESURE;compt++)
            ar << m_Xmod[compt];
        for (compt=0;compt<MAXMESURE;compt++)
            ar << m_Xexp[compt];
        for (compt=0;compt<MAXMESURE;compt++)
            ar << m_isMesure[compt];
        ar << m_ordreT;
        ar << m_R;
        for (compt=0;compt<MAXORDRE;compt++)
            ar << m_TordreAr[compt];
        ar << m_CA;
    }
}

```

```

        ar << m_FA;
        ar << m_CH2O;
    }
    else
    {
        ar >> m_nbremesure;
        for (compt=0;compt<MAXMESURE;compt++)
            ar >> m_Xmod[compt];
        for (compt=0;compt<MAXMESURE;compt++)
            ar >> m_Xexp[compt];
        for (compt=0;compt<MAXMESURE;compt++)
            ar >> m_isMesure[compt];
        ar >> m_ordreT;
        ar >> m_R;
        for (compt=0;compt<MAXORDRE;compt++)
            ar >> m_TordreAr[compt];
        ar >> m_CA;
        ar >> m_FA;
        ar >> m_CH2O;
    }
}

double CExperience::Expon(double V, double Ea)
{
    double result=0;
    double T=0;
    int compt=0;
    for (compt=0;compt<=m_ordreT;compt++)
        T+=m_TordreAr[compt]*pow(V,compt);
    if (T==0)
        T=1;
    if (m_R==0)
        m_R=8.314;
    result=exp(-Ea/(m_R)*1/T)*pow((1023/T),n);
    return result;
}

double CExperience::Integrale(double Vfinal, double Ea)
{
    double result=0;
    double temp=0;
    double V=0;
    for (V=0;V<=Vfinal;V+=0.1)
    {
        temp= 0.1*Expon((2*V +0.1)/2,Ea);
        result=result+temp;
    }
    return result;
}

```

```

}

double CExperience::X(double Vfinal, double Ea, double n, double
m, double k, double A, double CA, double FA, double CH2O)
{
    double result=0;
    double temp=0;
    if (n==1)
    {
        temp=Integrale(Vfinal, Ea) * A * CA * pow(CH2O, m) / FA;
        result=1-(1/exp(temp));
    }
    else
    {
        ///////////////////////////////////
temp=Integrale(Vfinal, Ea) * (n-1) * A * pow(CA, n) * pow(CH2O, m) / FA;
        temp=fabs(temp);
        temp=log(temp)/(1-n);
        result=1-exp(temp);
    }
    return result;
}

```

```

// ModeleDoc.cpp : implementation of the CModeleDoc class
//

```

```

#include "stdafx.h"
#include "Modele.h"

```

```

#include "ModeleDoc.h"
#include "math.h"

```

```

#ifdef _DEBUG
#define new DEBUG_NEW
#undef THIS_FILE
static char THIS_FILE[] = __FILE__;
#endif

```

```

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
// CModeleDoc

```

```

IMPLEMENT_DYNCREATE(CModeleDoc, CDocument)

```

```

BEGIN_MESSAGE_MAP(CModeleDoc, CDocument)
    //{{AFX_MSG_MAP(CModeleDoc)
        // NOTE - the ClassWizard will add and remove mapping
macros here.

```

```

//      DO NOT EDIT what you see in these blocks of
generated code!
//}}AFX_MSG_MAP
END_MESSAGE_MAP()

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
// CModeleDoc construction/destruction

CModeleDoc::CModeleDoc()
{
    Initialisation();
}

CModeleDoc::~CModeleDoc()
{
}

void CModeleDoc::Initialisation()
{
    m_numberExperience=1;
    int compt=0;
    for (compt=0;compt<MAXNUMBERSIMPLEX;compt++)
    {
        m_simplexInitial[compt].A=1;
        m_simplexInitial[compt].Ea=1;
        m_simplexInitial[compt].n=1;
        m_simplexInitial[compt].m=1;
        m_simplexInitial[compt].k=0;
        m_simplexInitial[compt].phi=1;
    }
    VInitAr[0]=12.8;//12.8
    VInitAr[1]=34.5;//34.5
    VInitAr[2]=45.3;//45.3
    VInitAr[3]=57.7;//57.7
    VInitAr[4]=68.6;//68.6
    VInitAr[5]=79.4;//79.4
    VInitAr[6]=90.25;//90.25
    VInitAr[7]=99.9;//99.9
    for (compt=0;compt<MAXEXPERIENCE;compt++)
        m_experience[compt].Initialisation();

    m_error=0.5;
    m_isKparameter=FALSE;
}

void CModeleDoc::InitSimplex()

```

```

{
    int compt=0;
    for (compt=0;compt<MAXNUMBERSIMPLEX;compt++)
    {
        m_simplex[compt].A= m_simplexInitial[compt].A;
        m_simplex[compt].Ea= m_simplexInitial[compt].Ea;
        m_simplex[compt].n= m_simplexInitial[compt].n;
        m_simplex[compt].m= m_simplexInitial[compt].m;
        m_simplex[compt].k= m_simplexInitial[compt].k;
        m_simplex[compt].phi= m_simplexInitial[compt].phi;
    }
}

BOOL CModeleDoc::OnNewDocument()
{
    if (!CDocument::OnNewDocument())
        return FALSE;
    Initialisation();

    return TRUE;
}

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
// CModeleDoc serialization
void CModeleDoc::Serialize(CArchive& ar)
{
    int compt=0;
    if (ar.IsStoring())
    {
        ar << m_error;
        ar << m_isKparameter;
    }
    else
    {
        ar >> m_error;
        ar >> m_isKparameter;
    }
    for (compt=0;compt<MAXNUMBERSIMPLEX;compt++)
        m_simplexInitial[compt].Serialize(ar);
    for (compt=0;compt<MAXEXPERIENCE;compt++)
        m_experience[compt].Serialize(ar);
}

```



```

/////////////////////////////////////////////////////////////////
/////////////////////////////////////////////////////////////////
// CModeleDoc diagnostics

#ifdef _DEBUG
void CModeleDoc::AssertValid() const
{
    CDocument::AssertValid();
}

void CModeleDoc::Dump(CDumpContext& dc) const
{
    CDocument::Dump(dc);
}
#endif // _DEBUG

/////////////////////////////////////////////////////////////////
/////////////////////////////////////////////////////////////////
// CModeleDoc commands
void CModeleDoc::CalculateAllPHI()
{
    int comptsimplex=0;
    int numbersimplex=0;
    if (m_isKparameter)
        numbersimplex=MAXNUMBERSIMPLEX;
    else
        numbersimplex=MAXNUMBERSIMPLEX-1;

    for (comptsimplex=0;comptsimplex<numbersimplex;comptsimplex++)
        m_simplex[comptsimplex].phi=CalculatePHI(m_simplex[comptsimplex]
        );
}

double CModeleDoc::CalculatePHI(CSimplex simplex)
{
    double tmpphi=0;
    int comptexp=0;
    int comptmes=0;
    int numbermesure=0;
    simplex.phi=0;
    for (comptexp=0;comptexp<m_numberExperience;comptexp++)
    {
        tmpphi=0;
        numbermesure=0;
        for (comptmes=0;comptmes<MAXMEASURE;comptmes++)
        { //if there is a mesure for this volume
            if (m_experience[comptexp].m_isMesure[comptmes])

```

```

        { //verify X function and parameter order

m_experience[comptexp].m_Xmod[comptmes]=m_experience[comptexp].X
(VInitAr[comptmes],

simplex.Ea,simplex.n,simplex.m,simplex.k,simplex.A,m_experience[
comptexp].m_CA,

m_experience[comptexp].m_FA,m_experience[comptexp].m_CH2O);

tmpphi+=pow((m_experience[comptexp].m_Xmod[comptmes]-
m_experience[comptexp].m_Xexp[comptmes]),2);
        numbermeasure++;
    }
    }
    if (numbermeasure)
        simplex.phi+= tmpphi/numbermeasure;
// else
//     AfxMessageBox("There is no measure for this
// experience",MB_ICONSTOP);
// }
    return simplex.phi;
}

double CModeleDoc::Cgravite()
{
    double result=0;
    int numbersimplex=0;
    if (m_isKparameter)
        numbersimplex=MAXNUMBERSIMPLEX;
    else
        numbersimplex=MAXNUMBERSIMPLEX-1;
    m_C.A=0;
    m_C.Ea=0;
    m_C.n=0;
    m_C.m=0;
    m_C.k=0;
    m_C.phi=0;
    FindPhiMinMax();
    int i=0;
    for (i=0;i<numbersimplex;i++)
    {
        if (i!=m_indexmax)
        {
            m_C.A+=m_simplex[i].A;
            m_C.Ea+=m_simplex[i].Ea;
            m_C.n+=m_simplex[i].n;

```

```

        m_C.m+=m_simplex[i].m;
        m_C.k+=m_simplex[i].k;
    }
}
m_C.A=m_C.A/(numbersimplex-1);
m_C.Ea=m_C.Ea/(numbersimplex-1);
m_C.n=m_C.n/(numbersimplex-1);
m_C.m=m_C.m/(numbersimplex-1);
m_C.k=m_C.k/(numbersimplex-1);
m_C.phi=CalculatePHI(m_C);
return result;
}

void CModeleDoc::FindPhiMinMax()
{
    int compt=0;
    int numbersimplex=0;
    if (m_isKparameter)
        numbersimplex=MAXNUMBERSIMPLEX;
    else
        numbersimplex=MAXNUMBERSIMPLEX-1;

    m_simplexmin.phi=m_simplex[0].phi;//initialization      with the
    first one cannot be 0 because the min will be false
    m_simplexmax.phi=m_simplex[0].phi;//initialization      with the
    first one cannot be 0

    for (compt=0;compt<numbersimplex;compt++)
    {
        if (m_simplex[compt].phi<= m_simplexmin.phi)
        {
            m_simplexmin.phi=m_simplex[compt].phi;
            m_simplexmin.A=m_simplex[compt].A;
            m_simplexmin.Ea=m_simplex[compt].Ea;
            m_simplexmin.n=m_simplex[compt].n;
            m_simplexmin.m=m_simplex[compt].m;
            m_simplexmin.k=m_simplex[compt].k;
            m_indexmin=compt;
        }
        if (m_simplex[compt].phi>= m_simplexmax.phi)
        {
            m_simplexmax.phi=m_simplex[compt].phi;
            m_simplexmax.A=m_simplex[compt].A;
            m_simplexmax.Ea=m_simplex[compt].Ea;
            m_simplexmax.n=m_simplex[compt].n;
            m_simplexmax.m=m_simplex[compt].m;
            m_simplexmax.k=m_simplex[compt].k;
            m_indexmax=compt;
        }
    }
}

```

```

    }
}
//min and max can be the same
}

short CModeleDoc::CalculateSimplexAll()
{
    CWaitCursor cursor;
    int maxiteration=0;
    BOOL isresultOK=FALSE;
    do
    {
        CalculateSimplex();
        maxiteration++;
        isresultOK=IsSqrtLessThanError();
        if (isresultOK==FALSE)
            if (maxiteration>=500)
                isresultOK=TRUE;
        UpdateAllViews(NULL);
    }
    while(isresultOK!=TRUE);
    return maxiteration;
}

short CModeleDoc::CalculateSimplex()
{
    CSimplex b1;
    CSimplex b2;
    double Phi1=0;
    double Phi2=0;
    int compt=0;
    int numbersimplex=0;
    if (m_isKparameter)
        numbersimplex=MAXNUMBERSIMPLEX;
    else
        numbersimplex=MAXNUMBERSIMPLEX-1;

    CalculateAllPHI();
    Cgravite();//calculate C and phi min and phi max

    b1.A=(1+1)*m_C.A-1*m_simplexmax.A;
    b1.Ea=(1+1)*m_C.Ea-1*m_simplexmax.Ea;
    b1.n=(1+1)*m_C.n-1*m_simplexmax.n;
    b1.m=(1+1)*m_C.m-1*m_simplexmax.m;
    b1.k=(1+1)*m_C.k-1*m_simplexmax.k;

    Phi1=CalculatePHI(b1);

```

```

if (Phi1<m_simplexmin.phi)
{
  //first case
  b2.A=(1+2)*m_C.A-2*m_simplexmax.A;
  b2.Ea=(1+2)*m_C.Ea-2*m_simplexmax.Ea;
  b2.n=(1+2)*m_C.n-2*m_simplexmax.n;
  b2.m=(1+2)*m_C.m-2*m_simplexmax.m;
  b2.k=(1+2)*m_C.k-2*m_simplexmax.k;
  Phi2=CalculatePHI(b2);
  if (Phi2<m_simplexmin.phi)
  {
    m_simplex[m_indexmax].A=b2.A;
    m_simplex[m_indexmax].Ea=b2.Ea;
    m_simplex[m_indexmax].n=b2.n;
    m_simplex[m_indexmax].m=b2.m;
    m_simplex[m_indexmax].k=b2.k;
  }
  else
  {
    m_simplex[m_indexmax].A=b1.A;
    m_simplex[m_indexmax].Ea=b1.Ea;
    m_simplex[m_indexmax].n=b1.n;
    m_simplex[m_indexmax].m=b1.m;
    m_simplex[m_indexmax].k=b1.k;
  }
}
//end first case
else //phi1>phi min
{
  if(IsSimplexHigherThanOther(Phi1)==FALSE)
  {
    m_simplex[m_indexmax].A=b1.A;
    m_simplex[m_indexmax].Ea=b1.Ea;
    m_simplex[m_indexmax].n=b1.n;
    m_simplex[m_indexmax].m=b1.m;
    m_simplex[m_indexmax].k=b1.k;
  }
  else
  {
    if(Phi1>m_simplexmax.phi)
    {
    }
    else
    {
      m_simplexmax.A=b1.A;
      m_simplexmax.Ea=b1.Ea;
      m_simplexmax.n=b1.n;
      m_simplexmax.m=b1.m;
      m_simplexmax.k=b1.k;
    }
  }
}

```

```

b2.A=(1-0.5)*m_C.A+0.5*m_simplexmax.A;
b2.Ea=(1-0.5)*m_C.Ea+0.5*m_simplexmax.Ea;
b2.n=(1-0.5)*m_C.n+0.5*m_simplexmax.n;
b2.m=(1-0.5)*m_C.m+0.5*m_simplexmax.m;
b2.k=(1-0.5)*m_C.k+0.5*m_simplexmax.k;

Phi2=CalculatePHI(b2);
if (Phi2>m_simplexmax.phi)//doit on recalculer phi max
{
    for (compt=0;compt<numbersimplex;compt++)
    {

        m_simplex[compt].A=0.5*(m_simplex[compt].A+m_simplexmin.A);

        m_simplex[compt].Ea=0.5*(m_simplex[compt].Ea+m_simplexmin.E
a);

        m_simplex[compt].n=0.5*(m_simplex[compt].n+m_simplexmin.n);

        m_simplex[compt].m=0.5*(m_simplex[compt].m+m_simplexmin.m);

        m_simplex[compt].k=0.5*(m_simplex[compt].k+m_simplexmin.k);
    }
}
else
{
    m_simplexmax.A=b2.A;
    m_simplexmax.Ea=b2.Ea;
    m_simplexmax.n=b2.n;
    m_simplexmax.m=b2.m;
    m_simplexmax.k=b2.k;
    m_simplex[m_indexmax].A=b2.A;
    m_simplex[m_indexmax].Ea=b2.Ea;
    m_simplex[m_indexmax].n=b2.n;
    m_simplex[m_indexmax].m=b2.m;
    m_simplex[m_indexmax].k=b2.k;
}
}
return 0;
}

BOOL CModeleDoc::IsSqrtLessThanError()
{
    double temp=0;
    double phimoy=0;
    int compt=0;

```

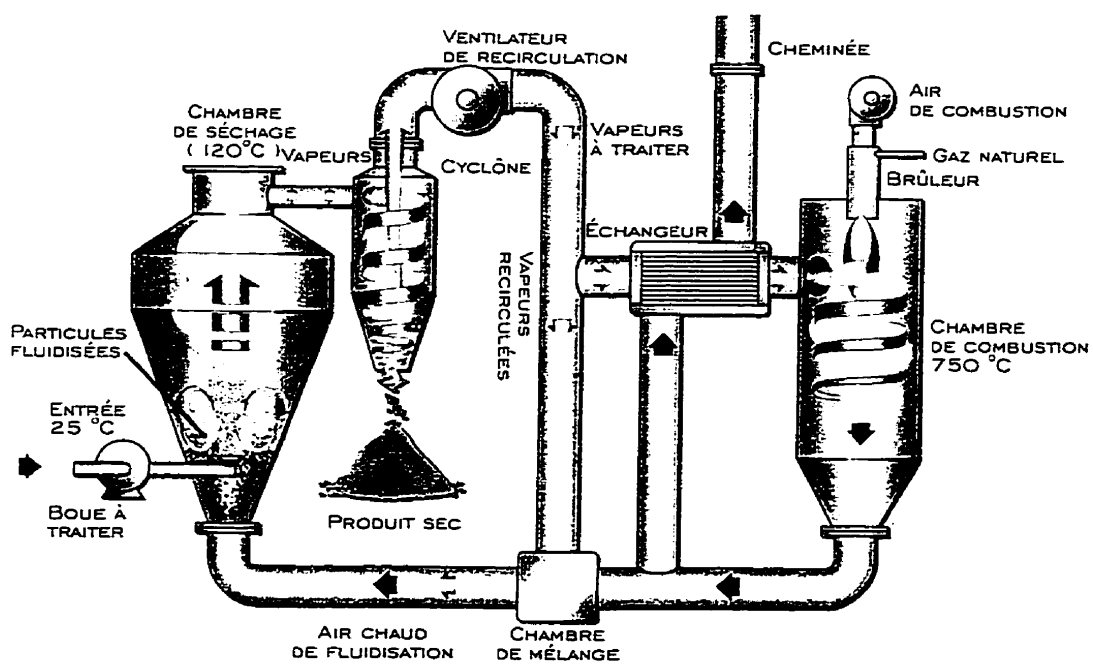
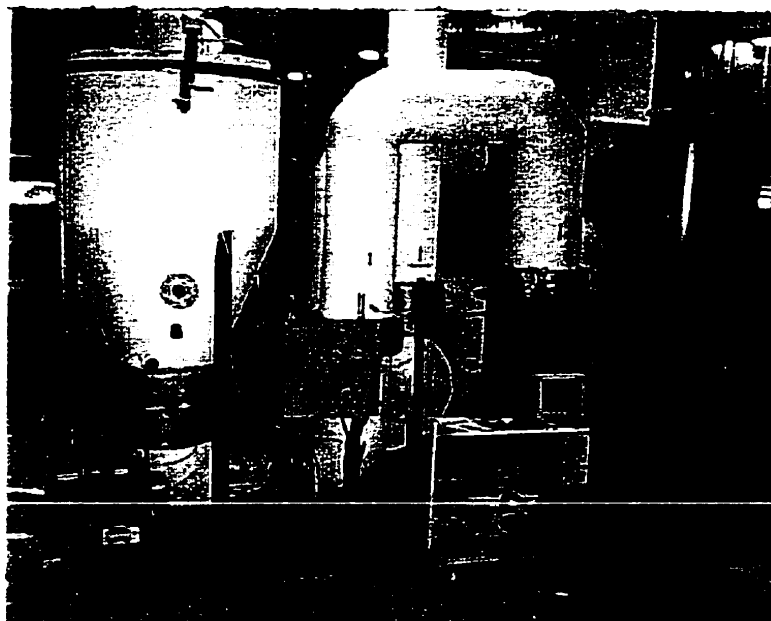
```

int numbersimplex=0;
if (m_isKparameter)
    numbersimplex=MAXNUMBERSIMPLEX;
else
    numbersimplex=MAXNUMBERSIMPLEX-1;
CalculateAllPHI();
for (compt=0;compt<numbersimplex;compt++)
    temp+=m_simplex[compt].phi;
phimoy=temp/numbersimplex;
for (compt=0;compt<numbersimplex;compt++)
{
    temp+=pow((m_simplex[compt].phi-phimoy),2);
}
temp=temp/(numbersimplex-1);
temp=sqrt(temp);
if(temp<=m_error)
    return TRUE;
return FALSE;
}
BOOL CModeleDoc::IsSimplexHigherThanOther(double phi)
{
    int compt=0;
    int numbersimplex=0;
    if (m_isKparameter)
        numbersimplex=MAXNUMBERSIMPLEX;
    else
        numbersimplex=MAXNUMBERSIMPLEX-1;

    for (compt=0;compt<numbersimplex;compt++)
    {
        if(compt!=m_indexmax)
        {
            if (phi>m_simplex[compt].phi)
                return TRUE;
        }
    }
    return FALSE;
}

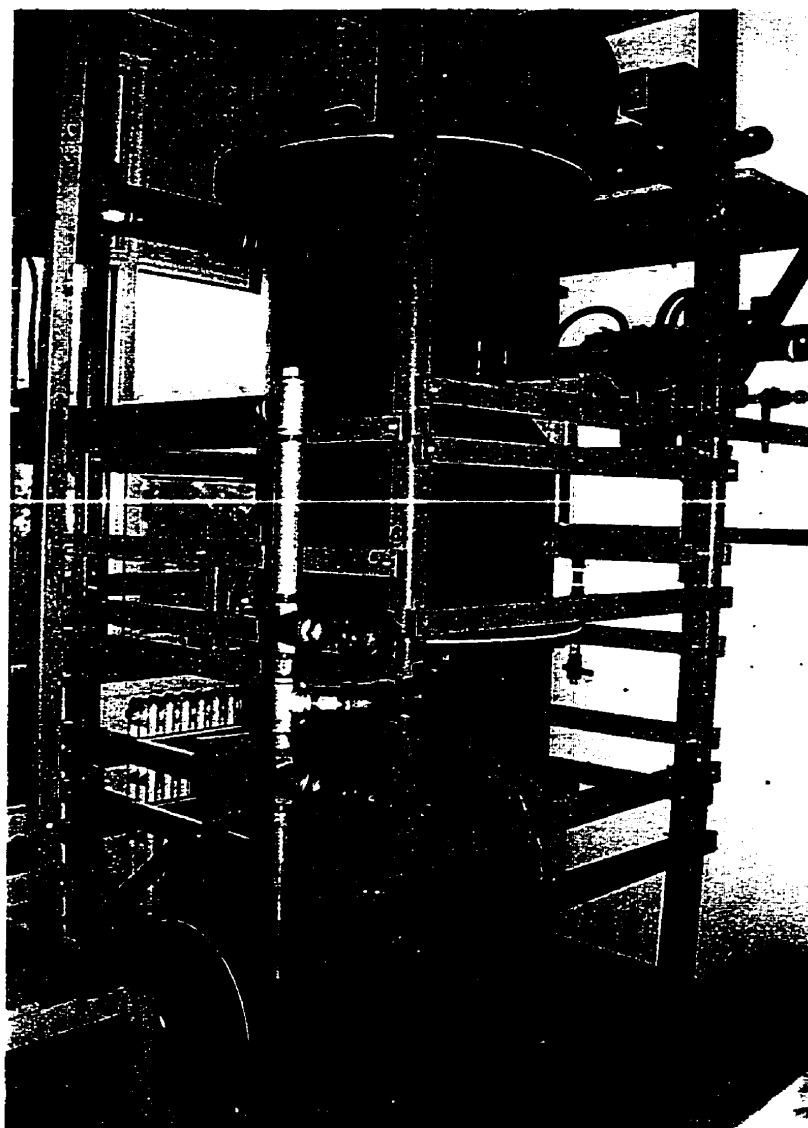
```

## ANNEXE XII : photographie de l'installation du CTGN

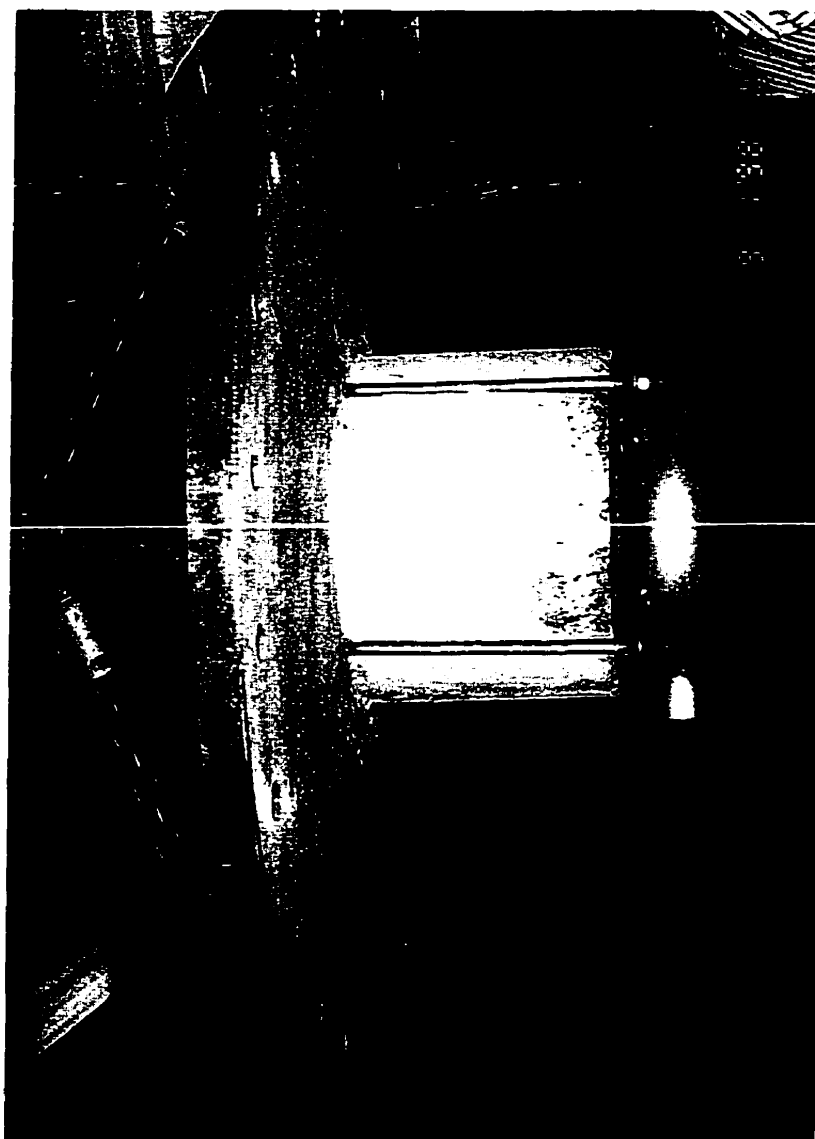




**ANNEXE XIII : photographies de l'installation**  
**de l'École polytechnique**



**Chambre à combustion**



**Système d'injection des gaz**